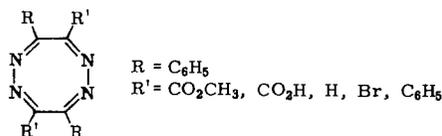


ROBERT PFLEGER, ERICH GARTHE und KURT RAUER
**Über die dimerisierende Kondensation
 des Acetylglyoxylsäure-äthylester- α -hydrazons**

Aus dem Forschungslaboratorium der Dr. R. Pflieger, Chemische Fabrik, Bamberg
 (Eingegangen am 7. Januar 1963)

Das chemische Verhalten eines Kondensationsproduktes wird beschrieben, das sich aus dem α -Hydrazon des Acetylglyoxylsäure-äthylesters darstellen läßt. Hinsichtlich der Strukturaufklärung der dem Kondensationsprodukt entsprechenden Stammverbindung wird auf die nachfolgende Arbeit verwiesen.

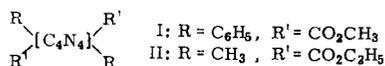
In früheren Mitteilungen¹⁻⁴⁾ ist auf die bemerkenswerte chemische Beständigkeit und die hohen Schmelzpunkte dimerer Kondensationsprodukte von Monohydrazonen phenylsubstituierter α,β -Diketone hingewiesen worden. Ihrer Entstehung und Zusammensetzung entsprechend, ist ihnen — wenn auch nicht vorbehaltlos — die Struktur phenylsubstituierter 1.2.5.6-Tetraaza-cyclooctatetraene-(2.4.6.8) zugeschrieben worden.



R. A. CARBONI⁵⁾ synthetisierte auf anderem Wege ähnliche Verbindungen, für die er ursprünglich ebenfalls die Struktur eines Tetraazacyclooctatetraens annahm.

Da ein derartiges 8π -Elektronensystem aus STUART-BRIEGLEBSchen Kalotten zwar spannungsfrei, aber nicht eben aufgebaut werden kann, können die erwähnten Eigenschaften nicht aus seinem aromatischen Charakter abgeleitet werden. Der Gegensatz zum sehr reaktionsfähigen Cyclooctatetraen könnte vielmehr vermuten lassen, daß das Verhalten dieser Verbindungen mehr durch den stabilisierenden konjugativen Einfluß der Phenylgruppen bedingt ist als durch das Grundsystem selbst.

Um nun die Struktur des Grundsystems zu ermitteln, ist es erforderlich, einfachere Derivate, nach Möglichkeit die Stammverbindung selbst ($R = R' = H$), darzustellen und ihre Reaktionen zu studieren. Die Synthese der Stammverbindung ist zwar



noch nicht gelungen; dagegen ist das I entsprechende Dimethyl-dicarbäthoxy-Derivat II, in dem der eventuelle stabilisierende Einfluß der Phenylreste entfällt, auf grundsätzlich gleichem Wege wie I aus α -Diazo-acetessigsäure-äthylester zugänglich. Unterbricht man die katalytische Hydrierung dieses Esters nach Aufnahme von 1 Mol. Wasser-

¹⁾ F. REINHARDT, Dissertat. Univ. Erlangen 1955.

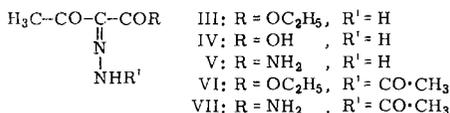
²⁾ R. METZE, Angew. Chem. **68**, 580 [1956].

³⁾ R. PFLEGER, F. REINHARDT und H. G. HAHN, Angew. Chem. **68**, 680 [1956]; R. PFLEGER und H. G. HAHN, Chem. Ber. **90**, 2411 [1957].

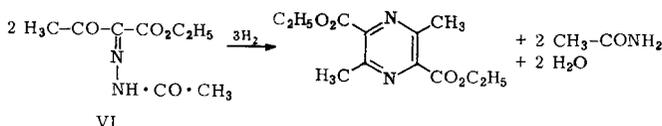
⁴⁾ H. SCHLESINGER, Angew. Chem. **72**, 563 [1960].

⁵⁾ Amer. Pat. 2 904 544 [1959], C. A. **54**, 11 062 [1960].

stoff, so erhält man das α -Monohydrzon des Acetyl-glyoxylsäure-äthylesters (III) in einer Ausbeute von etwa 60%.

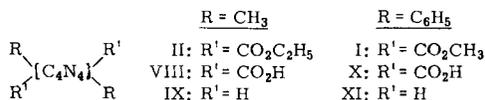


Der Strukturbeweis für III gelang durch Acetylierung zu VI und dessen katalytische Hydrierung zu Acetamid und dem bekannten 3,6-Dimethyl-pyrazin-dicarbonssäure-(2,5)-diäthylester, der zur Dicarbonssäure verseift wurde.



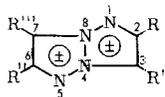
III gibt beim Erhitzen in Lösungsmitteln in Gegenwart von H^{\oplus} -Ionen, am besten in 90-proz. Essigsäure oder Ameisensäure, das dimere Kondensationsprodukt II zu maximal 73%. Aus dem acetylierten Monohydrzon VI wurde II nur zu 5% erhalten.

Analog der Darstellung von X³⁾ führt die alkalische Verseifung von II zur Dicarbonssäure VIII, die bei der Decarboxylierung IX ergibt. IX erhält man auch unmittelbar durch Erhitzen des α -Hydrazons der Acetyl-glyoxylsäure (IV), des alkalischen Verseifungsprodukts von III.



Die Dimethylderivate II, VIII und IX weichen von den analogen Diphenylderivaten im Verhalten gegen Oxydationsmittel erheblich ab. Die Diphenyl-dicarbonssäure X entfärbt alkalische Permanganatlösung selbst nach tagelangem Stehenlassen nicht, während VIII bei Raumtemperatur bald, beim Erwärmen sehr schnell oxydiert wird. Die im Gegensatz zur sehr schwer wasserlöslichen, hochschmelzenden Diphenylverbindung XI (Schmp. 257°) leicht wasserlösliche, bei 93–94° schmelzende Dimethylverbindung IX entfärbt Permanganatlösung bereits bei Raumtemperatur augenblicklich.

Die Reaktionsfähigkeit dieser Dimethylverbindung würde zwar auf die zunächst vermutete Struktur eines Tetraazacyclooctatetraens hindeuten, aber die Röntgenstruktur-Untersuchungen (vgl. nachstehende Arbeit) haben alle bisher diskutierten Strukturen³⁾, auch die ebenfalls mögliche Struktur von Pyrazolo[4,3-c]pyrazol-Derivaten, ausgeschlossen und zu nebenstehender allgemeiner Formulierung geführt.



Die röntgenstrukturanalytischen Ergebnisse stehen im Einklang mit den chemischen Befunden, die sich, auf obiger Formulierung als 1,5-Dehydro- ν -triazolo[2,1-a]- ν -triazol^{*)} basierend, erklären lassen.

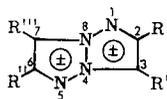
Dibenzo-Derivate dieses neuartigen heterocyclischen Ringsystems sind kürzlich auch von R. A. CARBONI und J. E. CASTLE⁶⁾ auf anderem Wege dargestellt worden.

*) Aus Zweckmäßigkeitsgründen wird nicht die Trivialbezeichnung: 1,3a,4,6a-Tetraazapentalen, sondern die offizielle IUPAC-Bezeichnung für diesen Verbindungstyp angegeben.

6) R. A. CARBONI und J. E. CASTLE, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2453 [1962].

Sämtliche 4 C-Atome des Ringsystems sind dabei allerdings gleichzeitig Bestandteile eines Benzol- bzw. Naphthalinrings, so daß man den chemischen und physikalischen Charakter des Grundsystems nicht so deutlich erkennen kann wie bei dem von uns dargestellten Kondensationsprodukt II, dessen Substituenten in manifolde Weise umwandelbar bzw. eliminierbar sind. Während es CARBONI und CASTLE auf rein chemischem Wege auf Grund der Isomerentrennung unsymmetrisch gebauter Verbindungen gelungen ist, eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Ringsystemen eines Tetraazacyclooctatetraens und Tetraazapentalens zugunsten des letzteren herbeizuführen, entfällt eine solche Möglichkeit bei den von uns dargestellten, symmetrisch gebauten Verbindungen. Auch bei unseren unsymmetrischen Verbindungen ist wegen der Polarität der Substituenten infolge einer weitgehenden Festlegung der mesoionischen Ladungsverteilung keine Isomerie zu erwarten.

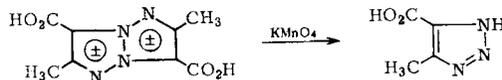
Im folgenden werden Umsetzungen besprochen, die mit den Verbindungen II bzw. VIII und IX durchgeführt wurden. Die hierbei erhaltenen Verbindungen enthält das folgende Schema:



	R	R'	R''	R'''
II	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅
VIII	CH ₃	CO ₂ H	CH ₃	CO ₂ H
IX	CH ₃	H	CH ₃	H
XII	CH ₃	COCl	CH ₃	COCl
XIII	CH ₃	CONH ₂	CH ₃	CONH ₂
XIV	CH ₃	CONH-NH ₂	CH ₃	CONH-NH ₂
XV	CH ₃	Br	CH ₃	Br
XVI	CH ₂ Br	Br	CH ₂ Br	Br
XVII	CH ₃	J	CH ₃	J
XVIII	CH ₃	J	CH ₃	H
XIX	CCl ₃	Cl	CCl ₃	Cl
XX	CO ₂ H	Cl	CO ₂ H	Cl
XXI	CO ₂ H	H	CO ₂ H	H
XXII	CH ₃	NO ₂	CH ₃	NO ₂
XXIII	CH ₃	NO ₂	CH ₃	CO ₂ H
XXIV	CH ₃	NO ₂	CH ₃	H
XXV	CO ₂ H	NO ₂	CO ₂ H	H
XXVI	CH ₃	NO	CH ₃	H
XXVII	CH ₃	NHCOCH ₃	CH ₃	NHCOCH ₃
XXVIII	COCl	Cl	COCl	Cl
XXIX	CONH ₂	Cl	CONH ₂	Cl
XXX	CH ₃	CO-O-COCH ₃	CH ₃	CO-O-COCH ₃
XXXI	CH ₃	COC ₂ H ₅	CH ₃	H
XXXII	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	H
XXXIII	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	H
XXXIV	CH ₃	COC ₆ H ₅	CH ₃	COC ₆ H ₅
XXXV	CH ₃	COC ₂ H ₅	CH ₃	Br
XXXVI	CH ₃	CHO	CH ₃	H
XXXVII	CH ₃	CHO	CH ₃	CHO
XXXVIII	CH ₃	CH=N-NH-C ₆ H ₅	CH ₃	CH=N-NHC ₆ H ₅
XXXIX	CH ₃	N=N-C ₆ H ₅	CH ₃	H
XL	CH ₃	CN	CH ₃	CN

Bei der sauren Hydrolyse von IX konnte als definiertes Reaktionsprodukt nur Hydrazin in Form seines Sulfats, Hydrochlorids und als Benzaldazin nachgewiesen werden. METZE²⁾ fand bei der Hydrolyse der Tetraphenylverbindung ($R = R' = R'' = R''' = C_6H_5$) neben Benzil ebenfalls Hydrazin und schloß daraus auf die Tetraazacyclooctatetraen-Struktur, was allerdings nach dem Hydrolysenergebnis von IX doch nicht beweisend sein dürfte.

Als bemerkenswertes Abbauprodukt der Oxydation von VIII mit Kaliumpermanganat erhält man im Einklang mit dieser Formel die bekannte 4-Methyl- ν -triazol-carbonsäure-(5), die sich zum 4-Methyl- ν -triazol decarboxylieren läßt.



Zur näheren chemischen Charakterisierung des neuen heterocyclischen Systems wurde versucht, in IX die am Grundsystem haftenden Wasserstoffatome durch Aminogruppen zu ersetzen, um durch die etwaige Diazotierbarkeit und Bildung von Azofarbstoffen eine gewisse Verwandtschaft zu aromatischen Verbindungen herzustellen.

Für die Aminierung wurden verschiedene Wege versucht:

1. Die Umwandlung der Ester- oder der Carboxyl-Gruppen der Verbindungen II bzw. VIII in Amidgruppen, die durch Hofmannschen Abbau in Aminogruppen zu überführen wären.
2. Schmidtscher Abbau der Dicarbonsäure VIII mit Na-Azid.
3. Die Substitution der beiden am Grundsystem befindlichen Wasserstoffatome in IX durch Halogen mit anschließendem Austausch der Halogenatome durch Aminogruppen.
4. Die Nitrierung von VIII oder IX und anschließende Reduktion der Nitrogruppen.

1. ÜBERFÜHRUNG DER CARBOXYLGRUPPEN VON VIII IN CARBONAMIDGRUPPEN

Die meist erfolgreiche Umsetzung von Estern mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat führt bei II nicht zum Ziel; dagegen gelingt es, trotz der leichten Decarboxylierbarkeit von VIII, mittels Thionylchlorids das Säurechlorid XII und daraus das sehr hochschmelzende Dicarbonamid-Derivat XIII zu erhalten.

Auch durch Erhitzen des Amids V, erhältlich aus III durch Einwirkung von Ammoniak, in Eisessig/konz. Salzsäure ist XIII zugänglich. Es war nicht möglich, XIII in die gewünschte Diaminoverbindung zu überführen.

2. SCHMIDTSCHER ABBAU

Die Umsetzung der Dicarbonsäure VIII in konz. Schwefelsäure mit Na-Azid lieferte, nach Behandeln des alkalischen Reaktionsgemisches mit Benzoylchlorid, neben viel Ausgangsprodukt wenig Tetrabenzoylhydrazin.

3. HALOGENIERUNGEN

Der Diester II ist gegenüber Halogenen völlig indifferent, dagegen reagiert IX leicht mit Brom, unter Substitution der beiden am Grundsystem haftenden Wasserstoffe. Bei der Bromierung von IX werden zunächst 2 Moll. Brom zu einem unbeständigen Bromaddukt angelagert, das spontan Bromwasserstoff unter Bildung der Dibromverbindung XV abspaltet.

XV ist beständig gegen Pyridin, Ammoniak, wäßrige Alkalien, Alkoholatlösungen, Hydrazinhydrat und Natrium, ja selbst gegen siedendes Cyclohexylamin. Es ist also auch auf diesem Wege die erwünschte Diaminoverbindung nicht zugänglich. Bei der katalytischen Hydrierung wird IX leicht zurückgebildet. XV lagert leicht Brom an zu einem instabilen, rotbraunen Produkt, das sich leicht wieder zu XV zersetzt. Durch energische Bromierung von XV mit Brom bei 120° im UV-Licht wird von jeder CH₃-Gruppe ein Wasserstoff durch Brom ersetzt, und man erhält auf diese Weise XVI.

Mittels alkalischer Jod/Jodkalium-Lösung läßt sich IX in das Dijod-Derivat XVII überführen. Im Gegensatz zur Bromierung gelingt es, die Reaktion bei der Substitution nur eines H-Atoms abzustoppen, wenn man nur 1 Mol. Jod/Jodkalium einwirken läßt (XVIII).

Kocht man XVII und XVIII mit Aminen (Cyclohexylamin, Diäthylamin) oder mit Alkoholatlösungen, so wird IX zurückgebildet.

Mit Chlor reagiert IX am heftigsten. Als einziges Reaktionsprodukt erhält man eine Verbindung (XIX), in der alle Wasserstoffe, also einschließlich derjenigen der Methylgruppen, durch Chlor substituiert sind. Dieses Perchlorierungsprodukt läßt sich sauer oder alkalisch zur Dicarbonsäure XX verseifen, die gegen Amine und Alkalien sehr beständig ist. Eventuell könnte man durch Hydrierung und anschließende Decarboxylierung zum Grundkörper gelangen. Die Hydrierung zur Säure XXI gelingt leicht; entgegen der Erwartung und im Gegensatz zu VIII und X erweisen sich sowohl XX als auch XXI als so beständig, daß sie nicht decarboxyliert werden konnten.

4. NITRIERUNGEN UND NITROSIERUNGEN

Die beiden Wasserstoffatome in IX lassen sich leicht durch Nitrogruppen ersetzen. Läßt man zu der Lösung von IX in konz. Schwefelsäure konz. Salpetersäure zutropfen, erhält man die Dinitroverbindung XXII.

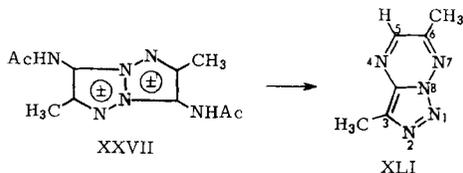
Zu XXII gelangt man auch von der Dicarbonsäure VIII aus, die hierbei selbst bei Kühlung decarboxyliert wird. Kühlt man dagegen das Nitriergemisch aus konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure vor der Zugabe von VIII auf -11°, so erhält man in 80-proz. Ausbeute eine Mononitro-carbonsäure XXIII, die sich zu XXII weaternitrieren läßt. — XXIII kann man zur Mononitroverbindung XXIV decarboxylieren und anschließend ebenfalls in XXII überführen.

Die aus dem Perchlorierungsprodukt von IX durch anschließende Verseifung und Hydrierung erhaltene Dicarbonsäure XXI läßt sich zu einer Mononitro-dicarbonsäure XXV nitrieren. Diese Disäure ist aber ebensowenig wie die anderen Säuren (XX und XXI), deren Carboxylgruppen durch Umwandlung aus den Methylgruppen entstanden sind, decarboxylierbar.

Bei der Nitrosierung von IX mit Isoamylnitrit in Äther oder Chloroform erhält man sofort in praktisch quantitativer Ausbeute eine fast reine, kristalline, intensiv grüne Mononitroso-Verbindung XXVI.

Die Hydrierung der Dinitroverbindung XXII in Acetanhydrid/Eisessig mittels Palladium lieferte neben Ammoniak und zwei unvollständig reduzierten Substanzen das Bis-acetamino-Produkt XXVII. Die Hydrierung der beiden anderen Nitroverbindungen XXIII, XXIV und der Nitrosoverbindung XXVI führte nur zu Ammoniak als definiertem Produkt. Die saure Hydrolyse des Bis-acetamino-Produktes XXVII lieferte nicht die erwartete Diaminoverbindung, sondern Ammoniak und eine Sub-

stanz der Summenformel $C_6H_7N_5$, die möglicherweise die Konstitution XLI des 3,6-Dimethyl-*v*-triazolo[1,5-*b*]-*as*-triazins besitzt:



WEITERER VERSUCH ZUR DARSTELLUNG EINER AMINOVERBINDUNG

Alle Verbindungen, bei denen vergeblich versucht wurde, sie in Amine überzuführen, enthielten noch die ursprünglichen Methylgruppen. In den beiden Carbonsäuren XX und XXI befinden sich die Carboxyle aber an Stelle der Methylgruppen. Die Carbonsäuregruppen dieser beiden Verbindungen besitzen andere Eigenschaften als die der Dimethyl-dicarbon-säure VIII, was aus den Decarboxylierungsversuchen hervorging. Wir hofften deshalb, das Diamid von XX oder XXI durch Hofmannschen Abbau in das entsprechende Diamin über-führen zu können, was uns mit dem Diamid der Säure VIII nicht gelungen war. Der Abbau des aus dem Säurechlorid XXVIII dargestellten Amids XXIX zum Diamin war jedoch auch hier nicht erfolgreich.

ACYLIERUNGEN UND SONSTIGE REAKTIONEN

Die Decarboxylierung der Diphenyl-dicarbon-säure X gelingt unter anderem in siedendem Acetanhydrid³⁾. Im Gegensatz hierzu ist auf diese Weise die Disäure VIII nicht zu decarboxylieren, da sie unter Bildung gemischter Anhydride reagiert. Man kann aus dem Reaktionsgemisch das Dianhydrid XXX isolieren.

Bemerkenswert ist der andersartige Verlauf der Reaktion mit siedendem Propion-säureanhydrid. Hierbei wird VIII (ähnlich wie X mit Acetanhydrid) decarboxyliert; aus intermediär entstandenem IX wird anschließend eines der beiden am Grundsystem befindlichen Wasserstoffatome durch die Propionylgruppe ersetzt, und man erhält XXXI.

Zur gleichen Verbindung XXXI gelangt man auch von IX aus durch Kochen mit Propionsäureanhydrid. Eine analoge Verbindung XXXII erhält man aus IX mit Acetanhydrid. IX wird durch Chlorameisensäure-äthylester ebenfalls nur mono-substituiert zu XXXIII.

Mit Benzoylchlorid gelingt sogar die Einführung zweier Benzoylgruppen in IX zu XXXIV. Die Bromierung der Propionylverbindung XXXI führt zu XXXV. Bei diesen Acylprodukten ist bemerkenswert, daß sich die eingeführten Acylreste nicht reduzieren lassen und sich auch nicht mit Carbonylreagenzien umsetzen. Die Vilsmeier-Reaktion von IX mit Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid⁷⁾ liefert je nach Mengenver-hältnis die Mono- bzw. Bis-formylverbindung XXXVI bzw. XXXVII. XXXVII gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die Dicarbon-säure VIII.

Im Gegensatz zu den oben erwähnten Acylverbindungen reagieren die Formylver-bindungen leicht mit Phenylhydrazin; so erhält man aus XXXVII ein gelbes Bis-phenylhydrazon XXXVIII.

⁷⁾ E. CAMPAIGNE und W. L. ARCHER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 989 [1953].

Einige weitere Umsetzungen an IX seien zum Abschluß kurz erwähnt. Mit Diazoniumsalz-lösung gibt IX eine orangefarbene Monoazoverbindung XXXIX. IX ist eine schwache Base, die gegen Alkalien und konz. Schwefelsäure beständig, gegen wäßrige Mineralsäuren unbeständig ist. Mit Oxalsäure und Pikrinsäure werden kristallisierte Salze erhalten, die auf 1 Mol. IX 2 Moll. Oxalsäure bzw. Pikrinsäure enthalten. Mit Benzochinon-(1.4), Silber- und Kupfersalzen gibt IX mehr oder weniger lockere Additionsverbindungen.

Alle Versuche, das der Dimethylverbindung IX entsprechende Tetramethylprodukt darzustellen, waren ohne Erfolg:

a) Methylierungsversuche mit Methyljodid, Dimethylsulfat sowie Diazomethan ließen IX unverändert.

b) Die beiden CN-Gruppen des Dinitrils XL, gewonnen aus dem Diamid XIII durch Wasserentzug mit Phosphoroxchlorid, ließen sich durch katalytische Hydrierung nicht in $\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ -Gruppen überführen, die man nach üblichen Methoden in CH_3 -Gruppen hätte umwandeln können.

c) Auch Reduktion der Dimethyl-diformyl-Verbindung XXXVII blieb ergebnislos.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

α -Hydrazon des Acetyl-glyoxylsäure-äthylesters (III): 50.0 g Diazoessigester (0.32 Mol) werden in einem Gemisch aus 100 ccm Äthanol, 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser mit vorhydriertem Palladium (aus 1 g PdCl_2) unter Wasserkühlung bis zur Aufnahme von einem Äquiv. Wasserstoff (ca. 12 Std.) hydriert. Der nach Eindampfen bei 45° i. Vak. erhaltene Rückstand wird nach Zugabe von 150 ccm Wasser abgesaugt. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Einengen weitere Mengen gewinnen. Nach dem Trocknen wird aus wenig Benzol umkristallisiert. Ausb. 27.5 g (54%); Schmp. (bei schnellem Erhitzen) $97-102^\circ$; farblose Blättchen, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther und in Wasser.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ (158.2) Ber. C 45.54 H 6.37 N 17.71 Gef. C 45.67 H 6.15 N 17.72

α -Hydrazon der Acetyl-glyoxylsäure (IV): 5.0 g III (32 mMol) werden in 100 ccm 2-proz. Natronlauge durch kurzes Erwärmen auf 40° gelöst. Nach 1 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird die mit Kohle geklärte Lösung angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Der durch Verdampfen des Chloroforms erhaltene Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (46%); Schmp. $105-106^\circ$ (Zers.).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ (130.1) Ber. C 36.92 H 4.65 N 21.52 Gef. C 37.25 H 4.83 N 21.69

α -Hydrazon des Acetyl-glyoxylsäureamids (V): Eine Lösung von 1.0 g III (6.3 mMol) in 5 ccm Dioxan und 10 ccm konz. Ammoniak wird nach zweitägigem Aufbewahren i. Vak. bei 40° auf ca. 2 ccm eingedampft. Der durch Abkühlen erhaltene rötliche Rückstand wird nach dem Trocknen aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.22 g (27%); Schmp. $139-140^\circ$ (Zers.).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ (129.1) Ber. C 37.20 H 5.47 N 32.55 Gef. C 37.31 H 5.61 N 31.66

α -Acetylhydrazono-acetyl-glyoxylsäure-äthylester (VI): Eine Lösung von 3.0 g III (19 mMol) in 20 ccm Acetanhydrid wird nach 1 stdg. Sieden i. Vak. zur Trockene verdampft. Der in wenig Benzol gelöste Rückstand kristallisiert auf Zusatz von Petroläther. Ausb. 3.1 g (81%); Schmp. $81-82^\circ$.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (200.2) Ber. C 47.99 H 6.03 N 14.00 Gef. C 48.34 H 6.13 N 13.83

α-Acetylhydrazono-acetyl-glyoxylsäureamid (VII): Analog VI durch Kochen von 0.5 g V (3.9 mMol) in 5 ccm *Acetanhydrid*. Aus Benzol kommen nach Behandlung mit Kohle 0.16 g (24%); Schmp. 146—147°.

$C_6H_9N_3O_3$ (171.2) Ber. C 42.14 H 5.30 N 24.57 Gef. C 42.25 H 5.56 N 24.13

2,6-Dimethyl-3,7-dicarbäthoxy-1,5-dehydro-v-triazolo[2,1-a]-v-triazol (II): Eine Lösung von 10.0 g III (63 mMol) in 50 ccm 95-proz. *Ameisensäure* wird 1 Stde. gekocht. Das beim Abkühlen ausgefallene II wird nach 1 Stde. abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Ausb. 6.4 g (73%); Schmp. 195° (aus Äthanol); farblose Nadeln; löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig und in konz. Schwefelsäure; wenig löslich in kaltem Äthanol, Methanol, Aceton und Äther; unlöslich in Petroläther und Wasser.

$C_{12}H_{16}N_4O_4$ (280.3) Ber. C 51.41 H 5.76 N 20.00 Gef. C 51.51 H 5.82 N 19.89

2,6-Dimethyl-3,7-dicarboxy-1,5-dehydro-v-triazolo[2,1-a]-v-triazol (VIII): Eine Suspension von 20.0 g II (71 mMol) in 200 ccm Methanol und 500 ccm 4-proz. Kalilauge wird durch halbstdg. Kochen gelöst. Die auf 50° abgekühlte Lösung wird angesäuert, das praktisch reine VIII nach dem Abkühlen abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 15.2 g (95%); Zers.-P. 310°; löslich außer in Alkalien in konz. Schwefelsäure; praktisch unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

$C_8H_8N_4O_4$ (224.2) Ber. C 42.83 H 3.59 N 25.01 Gef. C 42.87 H 3.63 N 24.72

2,6-Dimethyl-1,5-dehydro-v-triazolo[2,1-a]-v-triazol (IX): Eine Suspension von 10.0 g VIII (45 mMol) in 300 ccm Wasser wird durch 2 stdg. Kochen gelöst. Die Lösung wird ausgeäthert und die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung eingedampft. Der Rückstand wird aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 5.5 g (91%); Schmp. 93—94°; Sdp. 230°; löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Verbindung besitzt einen eigentümlichen, aminartigen Geruch.

$C_6H_8N_4$ (136.2) Ber. C 52.93 H 5.92 N 41.15 Gef. C 53.00 H 5.80 N 41.07
Mol.-Gew. 133 (nach RAST)

Oxalat: Durch Versetzen einer Lösung von IX in der 40fachen Menge Äther mit einer äther. Lösung von wasserfreier *Oxalsäure*, wobei das Oxalat sofort ausfällt. Ausb. quantitativ; Zers.-P. 181°.

$C_6H_8N_4 \cdot 2 C_2H_2O_4$ (316.2) Ber. C 37.98 H 3.83 N 17.72 Gef. C 38.08 H 3.90 N 17.68

Pikrat: Durch Versetzen einer Lösung von IX in der 10fachen Menge Benzol mit überschüss. benzolischer *Pikrinsäurelösung*. Das Pikrat fällt in kurzer Zeit annähernd quantitativ aus. Aus Benzol orangefarbene Stäbchen mit Schmp. 123—126°.

$C_6H_8N_4 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$ (594.4) Ber. C 36.37 H 2.37 N 23.57 Gef. C 36.96 H 2.76 N 23.52

Silbernitratkomplex: Durch Fällen einer 5-proz. wäbr. Lösung von IX mit der äquiv. Menge einer 10-proz. *Silbernitratlösung*. Zers.-P. 203°; farblose Nadeln aus Wasser.

$C_6H_8N_4 \cdot AgNO_3$ (306.0) Ber. C 23.54 H 2.64 Ag 35.24 N 22.89
Gef. C 24.00 H 2.73 Ag 34.70 N 22.68

Benzochinon-Addukt: Aus äquiv., warmen 10-proz. Lösungen von IX und *Benzochinon* in Xylol. Beim Abkühlen dunkelrote Stäbchen; Ausb. 50%; Schmp. 109—111° (aus Petroläther).

$C_6H_8N_4 \cdot C_6H_4O_2$ (244.3) Ber. C 59.01 H 4.95 N 22.94 Gef. C 58.62 H 5.04 N 22.10

Hydrolyse von IX: 0.5 g IX (3.7 mMol) werden mit 25 ccm 2n HCl bzw. 2n H₂SO₄ 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. eingedampft. Der Rückstand besteht aus *Hydrazin-dihydrochlorid* bzw. *-sulfat*. Zers.-P. 198° bzw. 260°, identifiziert durch Überführung in Benzaldazin. Ausb. 0.11 g; Schmp. 92° (aus Äthanol).

2.6-Dimethyl-1.5-dehydro-*v*-triazolo[2.1-*a*]-*v*-triazol-dicarbon säure-(3.7)-dichlorid (XII): 5.0 g VIII (22 mMol) werden in 150 ccm Thionylchlorid 16 Stdn. zum Sieden erhitzt. Der beim Eindampfen der filtrierten Lösung erhaltene Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 5.5 g (96%); Schmp. 180–182°; farblose Blättchen.

$C_8H_6Cl_2N_4O_2$ (261.1) Ber. C 36.80 H 2.32 Cl 27.18 N 21.46
Gef. C 36.79 H 2.39 Cl 27.00 N 21.26

2.6-Dimethyl-3.7-dicarbamoyl-1.5-dehydro-*v*-triazolo[2.1-*a*]-*v*-triazol (XIII): In eine Lösung von 5.5 g XII (21 mMol) in 200 ccm Benzol wird trockenes Ammoniak eingeleitet. Das ausgefallene XIII wird nach Waschen mit Wasser aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 4.5 g (97%); Zers.-P. 380° (nach vorheriger Schwärzung).

$C_8H_{10}N_6O_2$ (222.2) Ber. C 43.23 H 4.53 N 37.83 Gef. C 43.01 H 4.75 N 27.43

2.6-Dimethyl-1.5-dehydro-*v*-triazolo[2.1-*a*]-*v*-triazol-dicarbon säure-(3.6)-dihydrazid (XIV): 0.50 g II (1.8 mMol), 2 ccm 100-proz. Hydrazinhydrat und 10 ccm Propandiol-(1.2) werden 30 Min. gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich XIV in farblosen Nadeln ab, die mit Äthanol gewaschen werden. Ausb. 0.42 g (94%); Schmp. 297° (Zers.).

$C_8H_{12}N_8O_2$ (252.2) Ber. C 38.09 H 4.80 N 44.43 Gef. C 38.52 H 5.07 N 44.07

3.7-Dibrom-2.6-dimethyl-1.5-dehydro-*v*-triazolo[2.1-*a*]-*v*-triazol (XV): Eine Suspension von 15.0 g wasserfreiem Natriumacetat in einer Lösung von 5.0 g IX (37 mMol) in 100 ccm Eisessig wird innerhalb von 30 Min. tropfenweise unter starkem Rühren mit einer Lösung von 3.8 ccm Brom (74 mMol) in 15 ccm Eisessig versetzt. Man gießt in 400 ccm Wasser und kristallisiert das ausgefallene, hellviolette XV aus Äthanol um. Ausb. 9.8 g (90%); Schmp. 164°; farblose Tafeln.

$C_6H_6Br_2N_4$ (294.0) Ber. C 24.54 H 2.06 Br 54.34 N 19.06
Gef. C 24.65 H 2.25 Br 54.46 N 18.76

XV gibt in Eisessig mit überschüss. Brom in quantitat. Ausb. ein sehr schwer lösliches Hexabromprodukt vom Schmp. 132°, das an der Luft schnell XV zurückbildet.

3.7-Dibrom-2.6-bis-brommethyl-1.5-dehydro-*v*-triazolo[2.1-*a*]-*v*-triazol (XVI): Eine Lösung von 0.20 g XV (0.7 mMol) in 5 ccm *o*-Dichlorbenzol wird bei 20° unter UV-Bestrahlung tropfenweise mit einer Lösung von 0.24 ccm Brom in 5 ccm *o*-Dichlorbenzol versetzt. Der durch Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Rückstand wird aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 0.11 g (36%); Schmp. 223° (Zers.) (aus Eisessig nach Behandlung mit Kohle).

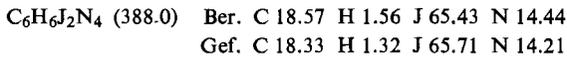
$C_6H_4Br_4N_4$ (451.8) Ber. C 15.95 H 0.90 Br 70.75 N 12.40
Gef. C 15.86 H 1.22 Br 70.91 N 12.16

3-Jod-2.6-dimethyl-1.5-dehydro-*v*-triazolo[2.1-*a*]-*v*-triazol (XVIII): Eine Lösung von 0.50 g IX (3.7 mMol) und 0.50 g Kaliumhydrogencarbonat in 40 ccm Wasser wird innerhalb 1/2 Stde. tropfenweise mit 0.92 g Jod (3.6 mMol) und 0.70 g Kaliumjodid in 40 ccm Wasser versetzt. Nach 1/2 Stde. wird XVIII abgesaugt. Ausb. 0.83 g (87%); Schmp. 133–134° (aus Isopropylalkohol); farblose Stäbchen.

$C_6H_7JN_4$ (262.1) Ber. C 27.49 H 2.69 J 48.43 N 21.39
Gef. C 26.81 H 2.32 J 51.54 N 19.96

3.7-Dijod-2.6-dimethyl-1.5-dehydro-*v*-triazolo[2.1-*a*]-*v*-triazol (XVII): Ähnlich XVIII. Man gibt zu einer doppelt äquiv. Menge Jod/Jodkalium-Lösung eine Lösung von 1 Äquiv.

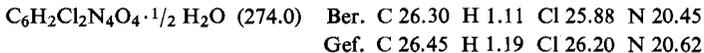
IX in überschüss. Kaliumcarbonatlösung und saugt den Niederschlag nach 2 Stdn. ab. Ausb. aus 2.0 g (15 mMol) *IX* 4.5 g (79%); Zers.-P. 171°; farblose Blättchen aus n-Propanol, die beim Erhitzen verpuffen.



3.7-Dichlor-2.6-bis-trichlormethyl-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XIX): In eine Lösung von 4.0 g *IX* (29 mMol) in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird trockenes Chlor eingeleitet, bis der anfangs ausgefallene dunkle Niederschlag sich wieder gelöst hat. Der beim Verdampfen der Lösung erhaltene Rückstand wird mit Isopropylalkohol ausgekocht und abgesaugt. Ausb. 8.5 g (72%); Schmp. 208–210° (Zers.) (Blättchen aus Eisessig).



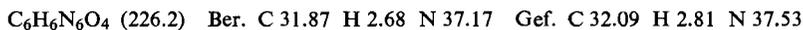
3.7-Dichlor-2.6-dicarboxy-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XX): 4.0 g *XIX* (9.7 mMol) werden 30 Min. in 40 ccm 90-proz. Schwefelsäure unter Rühren auf 165° erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird durch Eingießen in Wasser gefällt. Das ausgefallene *XX* wird durch Umfällen der alkalischen Lösung mit Salzsäure gereinigt. Die Säure enthält luftgetrocknet 3½ Moll. Wasser, nach Trocknen bei 80° i. Vak. über Phosphorpentoxyd ½ Moll. Wasser. Ausb. (lufttrocken) 2.8 g (88%); Zers.-P. 300°.



2.6-Dicarboxy-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXI): 5.0 g *XX* (½ H₂O) (18 mMol) in 700 ccm 1-proz. Kalilauge werden mit 0.25 g 10-proz. Pd/Kohle hydriert (ca. 2 Stdn.). Reinigung von *XXI* durch wiederholtes Umfällen aus alkalischer Lösung mit Mineralsäure. Ausb. 3.5 g (99%); Zers.-P. 317°.



3.7-Dinitro-2.6-dimethyl-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXII): Eine Lösung von 5.0 g *VIII* (22 mMol) in 50 ccm konz. Schwefelsäure wird unter Eis/Kochsalz-Kühlung innerhalb von 45 Min. tropfenweise mit 35 ccm konz. Salpetersäure versetzt, wobei zu Anfang die Zugabe sehr langsam erfolgen und die Temperatur 2° nicht übersteigen soll. *XXII* wird durch Einrühren in 400 ccm Eiswasser gefällt. Ausb. 2.5 g (50%); Schmp. 249–250° (Zers.); hellgelbe Nadeln aus Eisessig.



3-Nitro-7-carboxy-2.6-dimethyl-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXIII): 5.0 g *VIII* (22 mMol) werden innerhalb von 10 Min. in ein auf –11° abgekühltes Gemisch aus 50 ccm konz. Schwefelsäure und 40 ccm konz. Salpetersäure eingetragen. Nach 45 Min. wird durch Eingießen in 300 ccm Eiswasser gefällt. Zur Reinigung wird das noch feuchte Produkt in Kaliumcarbonatlösung gelöst und die filtrierte Lösung mit Salzsäure gefällt. Ausb. 4.0 g (81%); Zers.-P. 238–239° (aus Methanol); gelbe Prismen.



3-Nitro-2.6-dimethyl-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXIV): 1.0 g *XXIII* (4.4 mMol) wird durch 5stdg. Kochen in Nitrobenzol decarboxyliert. Der durch Abdestillieren des Nitrobenzol i. Vak. erhaltene Rückstand wird aus Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 0.70 g (87%); Zers.-P. 225–227°; gelbe Rhomben.



3-Nitro-2.6-dicarboxy-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXV): Eine auf -11° gekühlte Lösung von 0.50 g XXI (2.5 mMol) in 6 ccm konz. Schwefelsäure wird innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. tropfenweise mit 5 ccm konz. Salpetersäure versetzt, wobei die Temperatur -6° nicht übersteigen soll. XXV wird durch Eingießen in Eiswasser gefällt. Die lufttrockene Verbindung enthält 2 Moll. Wasser. Ausb. 2.7 g (39%); Zers.-P. 207° ; gelbe Kristalle aus Wasser.

$C_6H_3N_5O_6 \cdot 2H_2O$ (277.2) Ber. C 26.00 H 2.55 N 25.27 Gef. C 26.01 H 2.84 N 25.42

3-Nitroso-2.6-dimethyl-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXVI): 0.50 g IX (3.7 mMol) werden in 3 ccm Äther gelöst und mit 1.5 ccm Isoamylnitrit versetzt. Die grüne Mononitrosoverbindung fällt sofort aus. Nach 5 Stdn. wird abgesaugt. Ausb. 0.59 g (97%). Aus Isopropylalkohol erhält man smaragdgrüne Blättchen vom Zers.-P. 177° .

$C_6H_7N_5O$ (165.2) Ber. C 43.62 H 4.28 N 42.41 Gef. C 44.31 H 4.55 N 41.64

3.7-Bis-acetamino-2.6-dimethyl-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXVII): Eine Suspension von 3.0 g XXII (13 mMol) in 110 ccm Eisessig/Acetanhydrid (1 : 2) wird nach Zusatz von 0.3 g 10-proz. Pd/Kohle und 0.15 g Palladiumoxyd hydriert. Die nach Aufnahme von 6 Mol-Äquiv. Wasserstoff filtrierte Lösung wird i. Vak. bei 60° eingedampft, und der Rückstand nach Verreiben mit 5 ccm Eisessig abgesaugt. Ausb. (maximal) 0.44 g (12%); Zers.-P. 258° (aus Eisessig); kleine farblose Stäbchen.

$C_{10}H_{14}N_6O_2$ (250.3) Ber. C 47.99 H 5.64 N 33.58 Gef. C 48.22 H 5.53 N 32.27

Aus der essigsäuren Mutterlauge läßt sich durch Eindampfen bei 60° i. Vak. und Umkristallisieren aus Wasser in etwa 5-proz. Ausbeute eine gelbe Verbindung der Summenformel $C_{10}H_{12}N_6O_4$ gewinnen, vermutlich das *3-Nitro-7-diacetyl-amino-2.6-dimethyl-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol*; Schmp. $173-175^\circ$; gelbe Prismen aus Isopropylalkohol.

$C_{10}H_{12}N_6O_4$ (280.2) Ber. C 42.85 H 4.32 N 29.99 Gef. C 42.82 H 4.16 N 29.95

Hydriert man XXII unter sonst gleichen Bedingungen nur bis zur Aufnahme von 4 Mol-Äquiv. Wasserstoff, so erhält man keine der obigen, sondern in geringer Ausbeute eine dritte Verbindung der Summenformel $C_8H_{10}N_6O_3$, bei der es sich vermutlich um das *3-Nitro-7-acetamino-2.6-dimethyl-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol*, Zers.-P. $197-198^\circ$, handelt. Ausb. 9%; gelbe Prismen aus Isopropylalkohol.

$C_8H_{10}N_6O_3$ (238.2) Ber. C 40.33 H 4.24 N 35.28 Gef. C 40.52 H 4.33 N 35.03

3.6-Dimethyl-v-triazolo[1.5-b]-as-triazin (XLI): Eine 3 Stdn. auf 90° erwärmte Suspension von 200 mg XXVII (0.8 mMol) in 50 ccm 2 n HCl wird nach Einengen i. Vak. auf einen kleinen Rest mit Natronlauge alkalisiert (starker Ammoniakgeruch) und mit Chloroform extrahiert. Der durch Abdunsten des Chloroforms erhaltene Rückstand wird in Benzol gelöst, die benzolische Lösung nach Kohlebehandlung mit Petroläther gefällt. Ausb. 70 mg (59%); Schmp. $161-162^\circ$ (aus Benzol/Petroläther 1 : 3); gelbliche Prismen von eigenartigem Geruch.

$C_6H_7N_5$ (149.2) Ber. C 48.31 H 4.74 N 46.95 Gef. C 48.35 H 4.68 N 46.70

3.7-Dichlor-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol-dicarbonsäure-(2.6)-dichlorid (XXVIII): 1.84 g XX (6.70 mMol) werden durch 5 Stdg. Kochen in 55 ccm Thionylchlorid und 1.3 ccm Pyridin ins Säurechlorid übergeführt, das am anderen Morgen abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert wird. Ausb. 1.65 g (82%); Zers.-P. $241-243^\circ$; gelbliche Blättchen.

$C_6N_4Cl_4O_2$ (301.9) Ber. C 23.86 Cl 46.98 Gef. C 24.56 Cl 46.95

3.7-Dichlor-2.6-dicarbamoyl-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXIX): Analog XIII aus 1.5 g XXVIII und Ammoniak. Ausb. 1.22 g (93%). Wird bei 350° schwarz, ohne zu schmelzen. XXIX kristallisiert aus Eisessig mit 2 Moll. Essigsäure.

$C_8H_4Cl_2N_6O_2 \cdot 2CH_3CO_2H$ (383.2) Ber. C 31.35 H 3.16 Cl 18.51 N 21.93
Gef. C 30.91 H 3.30 Cl 19.14 N 22.22

2.6-Dimethyl-3.7-dicarbacetoxy-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXX): Eine durch 2stdg. Kochen von 1.0 g VIII (4.5 mMol) mit 45 ccm *Acetanhydrid* erhaltene Lösung wird i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird nach Kohlebehandlung aus wenig Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.70 g (51%); Schmp. 161–162°; farblose Stäbchen.

$C_{12}H_{12}N_4O_6$ (308.3) Ber. C 46.76 H 3.92 N 18.20 Gef. C 47.00 H 3.97 N 18.19

2.6-Dimethyl-3-propionyl-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXXI): Analog XXX aus 3.0 g IX (22 mMol) in 60 ccm *Propionsäureanhydrid*. Ausb. 2.9 g (70%); Schmp. 151 bis 152.5° (aus Benzol); farblose Prismen.

$C_9H_{12}N_4O$ (192.2) Ber. C 56.29 H 6.25 N 29.15 Gef. C 56.48 H 6.27 N 29.55

2.6-Dimethyl-3-acetyl-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXXII): Analog XXX aus 1.0 g IX (7.3 mMol). Ausb. 0.75 g (58%); Schmp. 116° (aus der 100fachen Menge Petroläther).

$C_8H_{10}N_4O$ (178.2) Ber. C 53.92 H 5.65 N 31.44 Gef. C 53.87 H 5.82 N 31.52

2.6-Dimethyl-3-carbäthoxy-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXXIII): Eine 45 Min. zum Sieden erhitzte Lösung von 0.50 g IX (3.7 mMol) in 2.5 ccm *Chlorameisensäure-äthylester* wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.44 g (57%); Schmp. 145–147°; farblose Nadeln.

$C_9H_{12}N_4O_2$ (208.2) Ber. C 51.92 H 5.82 N 26.91 Gef. C 52.30 H 6.28 N 26.24

3.7-Dibenzoyl-2.6-dimethyl-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXXIV): 0.50 g IX (3.7 mMol) werden in 10 ccm Pyridin, 10 ccm Xylol und 6 ccm *Benzoylchlorid* 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 30 ccm Benzol wird nacheinander mit verd. Natronlauge, verd. Salzsäure und mit Wasser durchgeschüttelt. Die filtrierte benzolische Lösung wird wieder eingedampft. Nach Behandlung des Rückstandes in acetonischer Lösung mit Aktivkohle wird durch Verdunsten des Lösungsmittels das rohe XXXIV vom Schmp. 235–250° erhalten, das sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig reinigen läßt. Ausb. 0.04 g (3%); Schmp. 263.5–264.5°.

$C_{20}H_{16}N_4O_2$ (344.4) Ber. C 69.75 H 4.68 N 16.27 Gef. C 69.60 H 4.63 N 15.78

3-Brom-2.6-dimethyl-7-propionyl-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXXV): Analog XV aus 0.40 g XXXI (2.1 mMol). Ausb. 0.50 g (95%); Schmp. 138–139° (aus Isopropylalkohol); farblose Prismen.

$C_9H_{11}BrN_4O$ (271.1) Ber. C 39.87 H 4.09 Br 29.48 N 20.67
Gef. C 40.58 H 4.38 Br 28.98 N 20.05

2.6-Dimethyl-3-formyl-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXXVI): Ein Gemisch von 0.65 ccm *Phosphoroxchlorid* und 5 ccm *Dimethylformamid* wird unter Kühlung mit einer Lösung von 1.0 g IX (7.3 mMol) in 10 ccm Benzol versetzt und darauf unter Feuchtigkeitsausschluß 1½ Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird nacheinander mit Natriumacetatlösung und mit Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion ausgeschüttelt. Die wäbr. Schichten werden mit Benzol ausgeschüttelt, alle benzolischen Schichten zusammen i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 7 ccm heißem Benzol gelöst und nach Kohlebehandlung mit Petroläther versetzt. Die nach längerem Stehenlassen erhaltenen Kristalle werden aus wenig Aceton umkristallisiert. Ausb. 0.72 g (62%); Schmp. 148–149°; farblose Nadeln.

$C_7H_8N_4O$ (164.2) Ber. C 51.21 H 4.92 N 34.13 Gef. C 51.54 H 4.96 N 34.01

2.6-Dimethyl-3.7-diformyl-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXXVII): Analog XXXVI durch 7stdg. Erhitzen von 2.0 g IX (15 mMol) in 5 ccm *Phosphoroxchlorid* und 10 ccm *Dimethylformamid*. XXXVII fällt beim Alkalisieren in fester Form aus. Ausb. 2.5 g (87%); Schmp. 246–247° (aus Eisessig).

$C_8H_8N_4O_2$ (192.2) Ber. C 49.99 H 4.20 N 29.15 Gef. C 50.43 H 4.26 N 29.02

Bis-phenylhydrazon XXXVIII von XXXVII: Eine Lösung von 0.20 g XXXVII (1 mMol) in 40 ccm 60-proz. Essigsäure wird mit einer heißen Lösung von 0.8 ccm *Phenylhydrazin* in 10 ccm Eisessig und 6 ccm Wasser versetzt, wobei XXXVIII ausfällt. Ausb. 0.35 g (87%); Schmp. 263°.

$C_{20}H_{20}N_8 \cdot H_2O$ (390.4) Ber. C 61.51 H 5.68 N 28.70 Gef. C 61.99 H 5.52 N 28.63

Oxydation von XXXVII mit Permanganat zu VIII: 0.40 g XXXVII (2.1 mMol) werden in 30 ccm 2-proz. Kaliumcarbonatlösung gelöst und mit 1.4 g Kaliumpermanganat versetzt. Nach 3 Stdn. wird abgesaugt und mit 40 ccm siedendem Wasser nachgewaschen. Aus dem farblosen Filtrat wird die *Dicarbonensäure VIII* mit verd. Salzsäure ausgefällt. Ausb. 0.20 g (42%); Zers.-P. 293°.

Zur Identifizierung wurde diese Säure mit *Thionylchlorid* in das *Säurechlorid XII* und dieses mit *Äthanol* in den Ester II übergeführt.

3-Benzolazo-2.6-dimethyl-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XXXIX): Eine Lösung von 2.0 g IX (15 mMol) in 100 ccm Wasser wird unter Kühlung mit einer aus 6.0 g *Anilin* und 4 g *Natriumnitrit* hergestellten Diazoniumsulfatlösung versetzt. In kurzer Zeit fällt die *Azoverbindung XXXIX* aus. Ausb. 3.3 g (93%); Schmp. 153.5–155° (aus Methanol); orange-farbene Stäbchen.

$C_{12}H_{12}N_6$ (240.3) Ber. C 59.98 H 5.04 N 34.98 Gef. C 60.22 H 5.01 N 35.17

2.6-Dimethyl-3.7-dicyan-1.5-dehydro-v-triazolo[2.1-a]-v-triazol (XL): 2.0 g XIII (9 mMol) werden auf dem Wasserbad 2 Stdn. mit 12 ccm *Phosphoroxchlorid* erhitzt. Der nach Entfernen des Phosphoroxchlorids i. Vak. verbleibende Rückstand wird mit Eis aufgeschlämmt. Die Acetonlösung des Rückstandes wird nach Behandlung mit Aktivkohle mit Wasser gefällt. Ausb. 1.4 g (83%); Schmp. 215–217°; farblose Blättchen.

$C_8H_6N_6$ (186.2) Ber. C 51.61 H 3.25 N 45.15 Gef. C 52.02 H 3.81 N 44.24