

ALFRED DORNOW, HERBERT MENZEL *) und PAUL MARX **)

Synthesen stickstoffhaltiger Heterocyclen, XXVII ***)

Über 1.2.4-Triazine, I Darstellung einiger neuer *s*-Triazolo[3.2-*c*]-*as*-triazine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 29. Februar 1964)

Thiocarbohydrazid setzt sich mit α -Ketosäuren zu 4-Amino-5-oxo-3-thioxo-2.3.4.5-tetrahydro-*as*-triazinen um, die über die entsprechenden Methylmercaptoverbindungen mit Aminen 3.4-Diamino-4.5-dihydro-*as*-triazine bilden. Diese lassen sich mit Ameisensäure bzw. Acetanhydrid leicht in 3.7-Dihydro-*s*-triazolo[3.2-*c*]-*as*-triazine⁺⁾ überführen.

Über die Reaktionen des Thiocarbohydrazids ist nur verhältnismäßig wenig bekannt. Mit Aldehyden bildet es Bis-hydrazone¹⁾. Die Einwirkung von Carbonsäuren führt manchmal außerordentlich leicht zu 1.2.4-Triazolen²⁾. Schwefelkohlenstoff reagiert entsprechend³⁾.

Für die Darstellung von *s*-Triazolo[3.2-*c*]-*as*-triazinen, die wegen ihrer strukturellen Verwandtschaft mit den Purinen von Interesse sein könnten, benötigten wir 3.4-Diamino-triazine. Als geeignetes Ausgangsmaterial für deren Synthese erwies sich das Thiocarbohydrazid, das mit α -Ketosäuren unter Wasserabspaltung in 4-Amino-5-oxo-3-thioxo-tetrahydro-*as*-triazine (I, II) übergeht. Die 4-Amino-Gruppe ist verhältnismäßig reaktionsträge und kondensiert nicht mit überschüssiger α -Ketosäure. Eine Benzalverbindung (IV) läßt sich jedoch erhalten; ferner wurde eine Diacetylverbindung (III) dargestellt.

Die Methylierung zum Methylmercaptodihydrotriazin (V, VI) gelang mit Methyljodid in methanolischer Natriummethylatlösung. In wäßriger Natronlauge erfolgte Ringöffnung zum entsprechenden Hydrazon der Ketosäure (VII). Eine ähnlich leicht verlaufende Aufspaltung des Triazinringes beobachtete bereits R. H. HALL⁴⁾ an 4-Alkyltriazinonen.

*) Vgl. Dissertat., Techn. Hochschule Hannover 1962.

**) Vgl. Diplomarb., Techn. Hochschule Hannover 1963.

***) XXVI. Mittel.: A. DORNOW und H.-H. MARQUARDT, Chem. Ber. **97**, 2169 [1964], vorsehend.

+) Die in diesen Arbeiten beschriebenen 1.2.4-Triazine und die daraus hergestellten Verbindungen können meist in mehreren tautomeren Strukturen formuliert werden. Da über die tatsächlichen Verhältnisse kaum etwas bekannt ist, wurde für Formelbild und Benennung willkürlich eine der möglichen Formen angenommen. Zur Vereinfachung wurden die Symbole 1.2.4- bzw. *as*- gelegentlich weggelassen.

1) NG. PH. BUU HOI und Mitarbb., Bull. Soc. chim. France **1955**, 695.

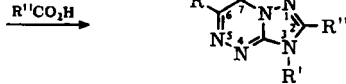
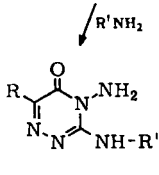
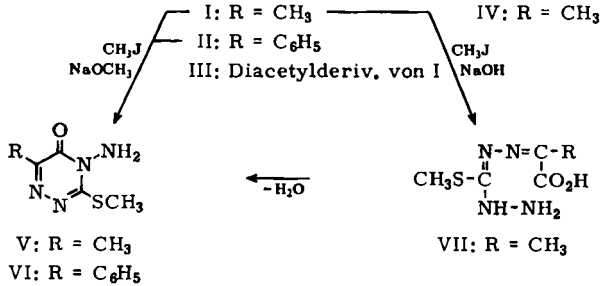
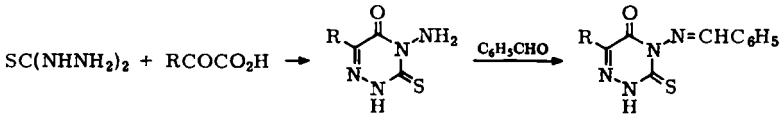
2) H. BEYER und C.-F. KRÖGER, Liebigs Ann. Chem. **637**, 135 [1960].


3) J. SANDSTRÖM, Acta chem. scand. **15**, 1295 [1961].

4) J. Amer. chem. Soc. **80**, 1145 [1958].

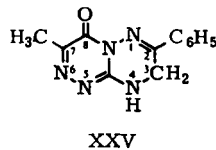
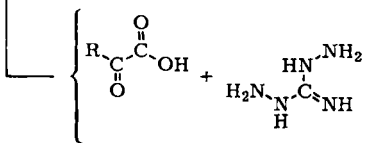
Durch primäre und sekundäre Amine konnten wir die Methylmercaptogruppe verdrängen und gelangten zu den gewünschten 3,4-Diamino-4,5-dihydro-*as*-triazinen VIII–XIV. Hydrazin reagierte entsprechend zu XV. Ammoniak dagegen lieferte nur präparativ unbedeutende Ausbeuten.

Deshalb wurde die Darstellung von Diaminotriazinen auch vom 1,3-Diamino-guani-din-hydrobromid aus versucht. Die Kondensation mit α -Ketosäuren führte zu den 3,4-Diamino-dihydrotriazinen XVI und XVII. Falls der Ringschluß nicht wie gewünscht an den beiden Hydrazinresten, sondern an einem Hydrazinrest und der Aminogruppe erfolgt wäre, hätten die bereits auf anderem Wege dargestellten 3-Hy-



- VIII: R = CH₃, R' = C₄H₉
- IX: R = CH₃, R' = C₆H₅
- X: R = CH₃, R' = CH₂C₆H₅
- XI: R = C₆H₅, R' = C₄H₉
- XII: R = C₆H₅, R' = CH₂C₆H₅
- XIII: R = C₆H₅,  statt NH-R'
- XIV: R = C₆H₅, R' = C₆H₅
- XV: R = CH₃, R' = NH₂
- XVI: R = CH₃, R' = H
- XVII: R = C₆H₅, R' = H

- XVIII: R = CH₃, R' = H, R'' = H
- XIX: R = CH₃, R' = H, R'' = CH₃
- XX: R = CH₃, R' = CH₂C₆H₅, R'' = H
- XXI: R = C₆H₅, R' = C₄H₉, R'' = H
- XXII: R = C₆H₅, R' = C₆H₅, R'' = H
- XXIII: R = C₆H₅, R' = CH₂C₆H₅, R'' = H
- XXIV: R = C₆H₅, R' = H, R'' = CH₃



drazino-dihydrotriazine^{5,6)} entstehen müssen. Die auf einem der vorstehenden Wege gewonnenen 3.4-Diamino-dihydrotriazine ließen sich mit Ameisensäure oder bisweilen mit Acetanhydrid in die entsprechenden Purinanaloge, die Dihydro-*s*-triazolo[3.2-*c*]-*as*-triazine XVIII—XXIV überführen. Mit Acetanhydrid konnte in einem besonderen Falle eine andersartige Reaktion beobachtet werden, die noch aufgeklärt werden muß und über die später berichtet wird.

Mit ω -Brom-acetophenon wurde eine bicyclische Verbindung erhalten, der wir die Struktur eines Dihydro-*as*-triazino[3.2-*c*]-*as*-triazins XXV zuschreiben in der Erwartung, daß die hydrazinartige *N*-Aminogruppe leichter zur Bildung der Schiffschen Base befähigt ist. Eine ähnliche Umsetzung von *o*-Diamino-triazolen mit α -Keto-säuren wird in der folgenden Mitteilung erörtert.

Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-Amino-5-oxo-3-thioxo-6-methyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin (I): 53 g (0.50 Mol) *Thiocarbohydrazid* wurden in 500 ccm siedendem Wasser gelöst und langsam 44 g (0.50 Mol) *Brenztraubensäure* zugegeben. Der zunächst ausfallende voluminöse Niederschlag ging nach einigen Min. wieder in Lösung, und nach ca. 15 Min. begann das *Triazin* sich in feinen Nadeln abzuscheiden. Nach 3 Stdn. bei Raumtemperatur wurde abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 75 g (95% d. Th.), Schmp. 180° (Wasser).

$C_4H_6N_4OS$ (158.2) Ber. C 30.38 H 3.82 N 35.44 Gef. C 30.14 H 3.90 N 35.40

4-Amino-5-oxo-3-thioxo-6-phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin (II): 1.06 g (10.0 mMol) *Thiocarbohydrazid* wurden in 50 ccm siedendem Wasser gelöst und 1.5 g (10 mMol) *Benzoyl-ameisensäure* zugegeben. Das sich abscheidende Öl wurde nach kurzem Stehenlassen kristallin; man saugte ab und kristallisierte aus Wasser um. Ausb. 2.1 g (96% d. Th.), Zers.-P. 231°.

$C_9H_8N_4OS$ (220.3) Ber. C 49.09 H 3.66 N 25.45 Gef. C 49.21 H 3.69 N 25.52

4-Benzylidenamino-5-oxo-3-thioxo-6-methyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin (IV): 1.0 g (6.0 mMol) *I* wurde in 10 ccm siedendem Methanol gelöst und 1 ccm (10 mMol) *Benzaldehyd* zugegeben. Nach 30 Min. Erhitzen unter Rückfluß wurde auf 0° abgekühlt, die auskristallisierte *Benzalverbindung* abgesaugt; aus Benzol Schmp. 204—206°, Ausb. 1.3 g (84% d. Th.).

$C_{11}H_{10}N_4OS$ (246.3) Ber. C 53.66 H 4.09 N 22.76 Gef. C 53.80 H 4.01 N 22.99

Diacylverbindung (III) aus I: Zu 1.0 g (6 mMol) *I* in 50 ccm Pyridin wurde 1 ccm *Acetylchlorid* gegeben. Nach 3 Stdn. wurde das Pyridin i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 10 ccm Wasser vermischt. Es schied sich ein Öl ab, das bald erstarrte. Aus Benzol Schmp. 162°, Ausb. 0.8 g (52% d. Th.).

$C_8H_{10}N_4O_3S$ (242.3) Ber. C 39.68 H 4.16 N 23.14 Gef. C 40.09 H 4.08 N 23.16

S-Methyl-isothiocarbohydrazon der Brenztraubensäure (VII): 3.1 g (20 mMol) *I* wurden in verd. *Natronlauge* (aus 1.6 g Natriumhydroxyd und 30 ccm Wasser) gelöst. Unter kräftigem Rühren wurden 1.3 ccm (21 mMol) *Methyljodid* zugegeben. Nach 30 Min. war eine gelbe

⁵⁾ R. FUSCO und S. ROSSI, Reale Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend., Cl. Sci. mat. natur. **88**, 173 [1955], C. 1959, 8156.

⁶⁾ D. LIBERMANN und R. JACQUIER, Bull. Soc. chim. France 1961, 383.

Lösung entstanden. Beim Ansäuern fiel ein farbloser Niederschlag, aus Methanol/Wasser Schmp. 145–147°, Ausb. 2.7 g (76% d. Th.).

$C_5H_{10}N_4O_2S$ (190.2) Ber. C 31.58 H 5.30 N 29.47 Gef. C 31.92 H 5.30 N 29.11

4-Amino-3-methylmercapto-5-oxo-6-methyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (V)

a) *Durch Cyclisierung des Hydrazons VII*: Die Suspension von 3.8 g (20 mMol) VII in 70 ccm Methanol wurde 5 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei das Hydrazon langsam in Lösung ging. Beim Abkühlen der rotbraunen, intensiv nach Mercaptan riechenden Lösung schieden sich 1.7 g des Triazins in langen Nadeln ab. Aus Methanol Schmp. 165°, Ausb. 1.5 g (44% d. Th.).

$C_5H_8N_4OS$ (172.2) Ber. C 34.88 H 4.68 N 32.55 Gef. C 34.77 H 4.61 N 32.50

b) *Durch Methylierung von I*: 15.7 g (100 mMol) I wurden in einer Natriummethylat-Lösung (aus 2.3 g (0.10 g-Atom) Natrium und 100 ccm absol. Methanol) gelöst und mit 6.5 ccm (105 mMol) Methyljodid versetzt. Die Mischung geriet ins Sieden und wurde noch 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen schied sich das Methylmercaptotriazin in langen Nadeln ab. Nach 12 Stdn. bei -5° wurde es abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 16 g (93% d. Th.), Schmp. 165°. Misch-Schmp. mit dem nach a) hergestellten Präparat ohne Depression.

4-Amino-3-methylmercapto-5-oxo-6-phenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (VI): 22 g (0.10 Mol) II wurden in einer Natriummethylat-Lösung (aus 2.3 g (0.10 g-Atom) Natrium und 150 ccm absol. Methanol) gelöst. Dazu wurden im Laufe von 10 Min. 15 g (0.105 Mol) Methyljodid getropft. Dann wurde noch 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein Teil des Methylmercaptotriazins bereits abschied. Nach 12 Stdn. bei 0° wurde das Produkt abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 23 g (98% d. Th.), Schmp. 186° (Methanol).

$C_{10}H_{10}N_4OS$ (234.3) Ber. C 51.28 H 4.30 N 23.92 Gef. C 51.36 H 4.50 N 24.21

4-Amino-3-butylamino-5-oxo-6-methyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (VIII): 1.0 g V wurde in 10 ccm Butylamin gelöst und 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man destillierte das Lösungsmittel ab, löste das rohe Butylaminotriazin in siedendem Benzol, entfärbte mit Aluminiumoxyd, filtrierte und versetzte mit dem 5fachen Vol. siedendem Petroläther. Beim Abkühlen kristallisierten lange derbe Nadeln. Ausb. 0.6 g (52% d. Th.), Schmp. 88.5° (Benzol/Petroläther).

$C_8H_{15}N_5O$ (197.2) Ber. C 48.71 H 7.67 N 35.51 Gef. C 48.68 H 7.80 N 35.67

4-Amino-3-anilino-5-oxo-6-methyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (IX): 0.5 g V wurden mit 1 ccm Anilin 5 Stdn. auf 170° erhitzt. Das beim Abkühlen erstarrte Produkt wurde mit 10 ccm Äther verrührt, abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.5 g (80% d. Th.), Schmp. 235–236°.

$C_{10}H_{11}N_5O$ (217.2) Ber. C 55.29 H 5.10 N 32.24 Gef. C 55.17 H 5.31 N 32.53

4-Amino-3-benzylamino-5-oxo-6-methyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (X): 1.0 g V erhitzte man mit 4 ccm Benzylamin 5 Stdn. auf 170° . Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Äther ausgefällt. Aus Methanol/Wasser Schmp. 167°, Ausb. 1.3 g (97% d. Th.).

$C_{11}H_{13}N_5O$ (231.3) Ber. C 57.13 H 5.67 N 30.29 Gef. C 57.23 H 5.60 N 29.94

4-Amino-3-butylamino-5-oxo-6-phenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (XI): 1.17 g (5.00 mMol) VI wurden mit 15 ccm Butylamin 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das überschüss. Amin wurde abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.97 g (75% d. Th.), Schmp. 182°.

$C_{13}H_{17}N_5O$ (259.3) Ber. C 60.21 H 6.61 N 27.01 Gef. C 60.39 H 6.69 N 27.23

4-Amino-3-benzylamino-5-oxo-6-phenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (XII): 2.34 g (10.0 mMol) VI wurden mit 4 ccm Benzylamin 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Danach wurde das überschüssige Amin i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Äther gewaschen. Aus Methanol Schmp. 176°, Ausb. 2.37 g (81% d. Th.).

$C_{16}H_{15}N_5O$ (293.3) Ber. C 65.51 H 5.51 N 23.88 Gef. C 65.77 H 5.23 N 24.16

4-Amino-3-morpholino-5-oxo-6-phenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (XIII): 1.0 g VI erhitzte man mit 5 ccm Morpholin 2 Stdn. auf 110°. Danach wurde das überschüssige Amin abdestilliert und der Rückstand mit Äther gewaschen. Aus Methanol Schmp. 163°, Ausb. 0.8 g (69% d. Th.).

$C_{13}H_{15}N_5O_2$ (273.3) Ber. C 57.13 H 5.53 N 25.63 Gef. C 56.99 H 5.68 N 25.61

4-Amino-3-anilino-5-oxo-6-phenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (XIV): 4.00 g (14.3 mMol) VI wurden mit 20 ccm frisch destilliertem Anilin 4 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur fällte man durch Zugabe von 20 ccm Äther das Triazin, saugte ab, wusch mit Äther und kristallisierte aus Benzol/Petroläther um. Ausb. 4.3 g (90.5% d. Th.), Schmp. 215.5° (Methanol).

$C_{15}H_{13}N_5O$ (279.3) Ber. C 64.50 H 4.68 N 25.10 Gef. C 64.48 H 4.80 N 25.34

4-Amino-5-oxo-3-hydrazino-6-methyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (XV): Man erhitzte 1.0 g (6.0 mMol) V mit 30 ccm absol. Isopropylalkohol und 1.5 g (50 mMol) 98-proz. Hydrazin 4 Stdn. unter Rückfluß. Beim Abkühlen kristallisierte das Hydrazinotriazin; aus Methanol Schmp. 283–285°, Ausb. 0.85 g (93% d. Th.).

$C_4H_8N_6O$ (156.2) Ber. C 30.77 H 5.15 N 53.83 Gef. C 31.01 H 5.29 N 53.30

1.3-Diamino-guanidin-hydrobromid: Zu einer Lösung von 100 g (0.500 Mol) S-Äthylisothiosemicarbazid-hydrobromid in 250 ccm Wasser wurden 35 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat gegeben. Nach 24 Stdn. bei Raumtemperatur wurde i. Vak. zur Trockne destilliert und der Rückstand aus 250 ccm Methanol umkristallisiert. Ausb. 66 g (78% d. Th.), Schmp. 159°.

CH_8N_5Br (170.0) Ber. C 7.06 H 4.73 N 41.04 Gef. C 7.37 H 4.68 N 41.10

3.4-Diamino-5-oxo-6-methyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (XVI): 17 g (0.10 Mol) 1.3-Diaminoguanidin-hydrobromid wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 8.8 g (0.10 Mol) Brenztraubensäure versetzt. Die Lösung wurde 15 Min. auf 90° erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Das ausgefällte Triazin saugte man ab und kristallisierte aus Wasser um. Ausb. 12.4 g (88% d. Th.), Schmp. 245°.

$C_4H_7N_5O$ (141.1) Ber. C 34.04 H 5.00 N 49.62 Gef. C 34.12 H 4.66 N 49.58

3.4-Diamino-5-oxo-6-phenyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (XVII): 4.3 g (25 mMol) 1.3-Diaminoguanidin-hydrobromid wurden in wenig Wasser gelöst und mit 3.8 g (25 mMol) Benzoylameisensäure, in Methanol gelöst, versetzt. Es wurde kurze Zeit erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Die anfänglich noch gelben Kristallnadeln wurden nach zweimaligem Umkristallisieren unter Zusatz von Aktivkohle farblos. Es verblieb ein beträchtlicher gelber Rückstand. Ausb. 2.0 g (39% d. Th.), Schmp. 259–260° (Zers.).

$C_9H_9N_5O$ (203.2) Ber. C 53.20 H 4.43 N 34.50 Gef. C 53.47 H 4.41 N 34.52

7-Oxo-6-methyl-3.7-dihydro-s-triazolo[3.2-c]-as-triazin (XVIII): 1.0 g XVI wurde mit 3 ccm 99-proz. Ameisensäure 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, die überschüss. Säure i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Äther gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.85 g (80% d. Th.), Schmp. 250–251°.

$C_5H_5N_5O$ (151.1) Ber. C 39.73 H 3.33 N 46.34 Gef. C 39.81 H 3.35 N 46.60

7-Oxo-2.6-dimethyl-3.7-dihydro-s-triazolo[3.2-c]-as-triazin (XIX): Man erhitzte 1.0 g *XVI* mit 5 ccm *Acetanhydrid* 3 Stdn. unter Rückfluß. Die Aufarbeitung wie vorstehend lieferte 0.7 g (60% d. Th.) *XIX*, Schmp. 250–253°.

$C_6H_7N_5O$ (165.2) Ber. C 43.63 H 4.27 N 42.41 Gef. C 43.35 H 4.15 N 42.17

7-Oxo-6-methyl-3-benzyl-3.7-dihydro-s-triazolo[3.2-c]-as-triazin (XX): 0.5 g *X* wurden mit 1 ccm *Ameisensäure* 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei *XVIII*. Ausb. 0.5 g (96% d. Th.), Schmp. 192° (Wasser).

$C_{12}H_{11}N_5O$ (241.3) Ber. C 59.74 H 4.60 N 29.03 Gef. C 59.66 H 4.61 N 28.96

7-Oxo-3-butyl-6-phenyl-3.7-dihydro-s-triazolo[3.2-c]-as-triazin (XXI): 2.0 g *XI* wurden mit 10 ccm *Ameisensäure* 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeiten wie bei *XVIII* wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (58% d. Th.), Schmp. 166°.

$C_{14}H_{15}N_5O$ (269.3) Ber. C 62.44 H 5.61 N 26.01 Gef. C 62.52 H 5.58 N 26.16

7-Oxo-3.6-diphenyl-3.7-dihydro-s-triazolo[3.2-c]-as-triazin (XXII): 0.5 g *XIV* kochte man mit 6 ccm *Ameisensäure* 48 Stdn. unter Rückfluß. Weiter wurde wie bei *XVIII* verfahren, aus Isopropylalkohol Schmp. 212°, Ausb. 0.4 g (80% d. Th.).

$C_{16}H_{11}N_5O$ (289.3) Ber. C 66.42 H 3.83 N 24.21 Gef. C 66.21 H 3.86 N 24.53, 24.47

7-Oxo-6-phenyl-3-benzyl-3.7-dihydro-s-triazolo[3.2-c]-as-triazin (XXIII): 0.5 g *XII* wurden mit 5 ccm *Ameisensäure* 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeiten wie bei *XVIII* und Umkristallisieren aus Methanol ergab eine Ausb. von 0.4 g (78% d. Th.), Schmp. 191–193°.

$C_{17}H_{13}N_5O$ (303.3) Ber. C 67.31 H 4.32 N 23.10 Gef. C 67.98 H 4.53 N 23.33

7-Oxo-2-methyl-6-phenyl-3.7-dihydro-s-triazolo[3.2-c]-as-triazin (XXIV): 0.5 g *XVII* erhitzte man mit 5 ccm *Acetanhydrid* 3 Stdn. unter Rückfluß. Weiteres Vorgehen wie bei *XVIII*, Ausb. 0.35 g (62.5% d. Th.), Schmp. 247–248°.

$C_{11}H_9N_5O$ (227.2) Ber. C 58.14 H 3.99 N 30.82 Gef. C 58.02 H 3.93 N 30.62

8-Oxo-7-methyl-2-phenyl-3.4-dihydro-8H-as-triazino[3.2-c]-as-triazin (XXV): 1.0 g *XVI* wurde in 60 ccm heißem Methanol gelöst und mit 1.4 g (7.0 mMol) *ω-Brom-acetophenon* unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen schied sich das Reaktionsprodukt in zitronengelben, derten Nadeln ab. Es wurde aus Dimethylformamid umkristallisiert und mit Äther gewaschen. Ausb. 0.70 g (41% d. Th.), Schmp. 290–292°.

$C_{12}H_{11}N_5O$ (241.3) Ber. C 59.74 H 4.60 N 29.03 Gef. C 59.77 H 4.66 N 28.79

Umsetzung zwischen Acetanhydrid und 4-Amino-3-anilino-5-oxo-6-phenyl-4.5-dihydro-as-triazin (XIV): 3.0 g *XIV* wurden mit 20 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. unter Rückfluß auf 150° erhitzt. Das überschüssige Anhydrid wurde i. Vak. abdestilliert und der harzige Rückstand mit 10 ccm Äther gewaschen. Dabei ging der größte Teil in Lösung. Die unlöslichen farblosen Kristalle wurden abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 214°, Ausb. 0.7 g (40% d. Th.). Die Analyse läßt auf ein *Pyrazolo-as-triazin* schließen:

$C_{11}H_8N_4O_2$ (228.2) Ber. C 57.89 H 3.53 N 24.55 Gef. C 58.00 H 3.44 N 24.59

Der äther. Auszug wurde auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand in wenig Methanol gelöst. Nach 12stdg. Stehenlassen hatten sich große, hellgelbe Prismen gebildet. Schmp. 125°, Ausb. 2.0 g (51% d. Th.). Das Produkt erwies sich als *Diacetylverbindung*.

$C_{19}H_{17}N_5O_3$ (363.4) Ber. C 62.80 H 4.72 N 19.28 Gef. C 62.27 H 4.72 N 18.78