

Alfred Dornow† und Hanns Pietsch

Synthesen stickstoffhaltiger Heterocyclen, XLI¹⁾

Über 1.2.4-Triazine, VI²⁾

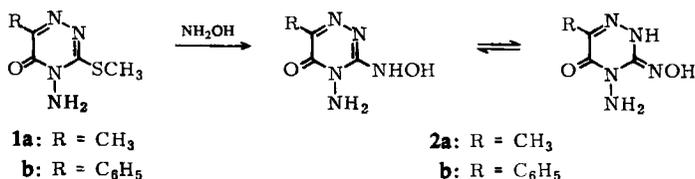
Reaktionen von 4-Amino-3-methylmercapto-5-oxo-4.5-dihydro-1.2.4-triazinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

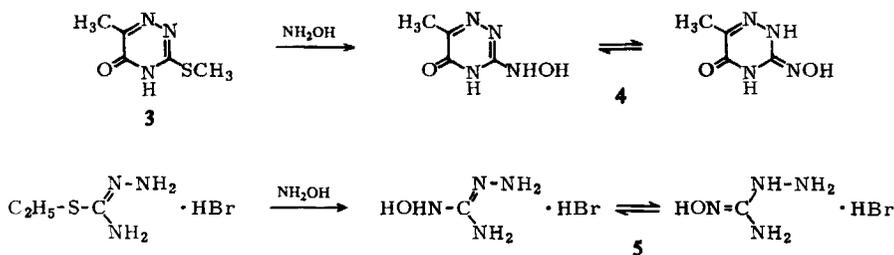
(Eingegangen am 2. März 1967)

Die Substitution der Methylmercaptogruppe in 1.2.4-Triazinen durch Hydroxylamin und anschließende Umsetzung mit Ameisensäure, Schwefelkohlenstoff oder Acetanhydrid sowie Substitution durch Malonsäure-dinitril ermöglicht die Synthese von einigen neuen bi- und triheterocyclischen Ringsystemen.

4-Amino-3-methylmercapto-5-oxo-4.5-dihydro-1.2.4-triazine (**1a**, **1b**) setzen sich mit Hydroxylamin zu den entsprechenden Hydroxylamino-Verbindungen **2a** und **2b** um, die u. a. auch in der tautomeren Oximinoform vorliegen können:



Entsprechend reagierten auch 3-Methylmercapto-5-oxo-6-methyl-4.5-dihydro-1.2.4-triazin (**3**) als cyclisches Thiosemicarbazid-Derivat sowie *S*-Äthyl-isothiosemicarbazid.

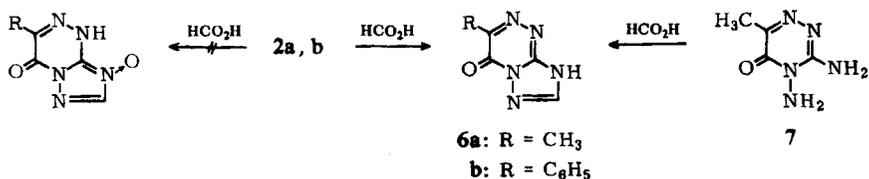


¹⁾ XL. Mittel.: A. Dornow und K. Dehmer, Chem. Ber. 100, 2577 (1967), vorstehend.

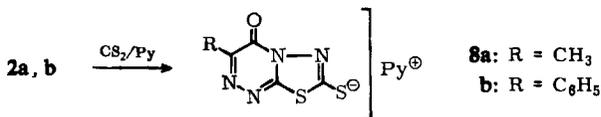
²⁾ V. Mittel.: A. Dornow und P. Marx, Chem. Ber. 97, 2640 (1964).

(Über analoge Umsetzungen berichten *Dornow* und *Dehmer*^{1,3}, *Dornow* und *Steinhoff*⁴) sowie *Nakatsu*⁵.)

2a und **2b** lassen sich mit Ameisensäure unter gleichzeitiger Reduktion der Hydroxylaminogruppe zu 7-Oxo-3,7-dihydro-*s*-triazolo[3.2-*c*]-*as*-triazinen (**6a**, **6b**) cyclisieren. **6a** erwies sich als identisch mit der von *Dornow* und Mitarbb.⁶) aus dem Diaminotriazin **7** dargestellten Verbindung.

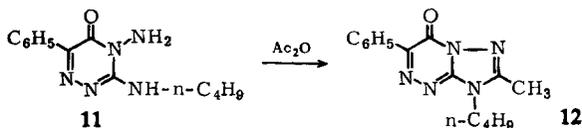
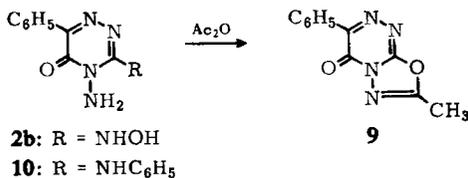


Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff/Pyridin auf **2a** und **2b** führt zu den von *Dornow* und *Marx*²) beschriebenen Pyridiniumsalzen der 2-Mercapto-7-oxo-7H-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-*c*]-*as*-triazine (**8a**, **8b**).



Dieses Ergebnis war zu erwarten, nachdem wir eine Reihe von Amino-, Mercapto- und Hydrazinotriazinen mit CS₂/Pyridin zu **8a** bzw. **8b** umsetzen konnten.

Eine ähnliche Reaktion findet statt, wenn man **2b** bzw. **10** mit Acetanhydrid behandelt. Es entsteht das 7-Oxo-2-methyl-6-phenyl-7H-[1.3.4]oxadiazolo[2.3-*c*]-*as*-triazin (**9**), das bisher jedoch nur aus **2b** und **10** erhalten werden konnte.



Im Gegensatz zur Reaktion mit CS₂/Pyridin, die bei allen bisher verwendeten Aminoverbindungen unter Ablösung des Aminrestes verlief, wurde z. B. bei **11** mit Acetanhydrid kein *n*-Butylamin abgespalten. In diesem Falle ist die Orthokonden-

³) *K. Dehmer*, Dissertat., Techn. Hochschule Hannover 1965.

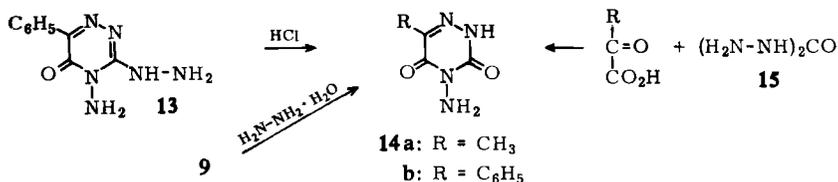
⁴) *A. Dornow* und *E. Steinhoff*, unveröffentlicht, Hannover 1965.

⁵) *S. Nakatsu*, Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., Ser. C **3**, 43 (1958), C. A. **52**, 12030 (1958).

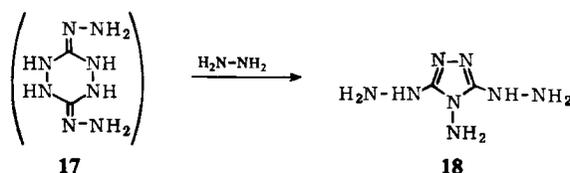
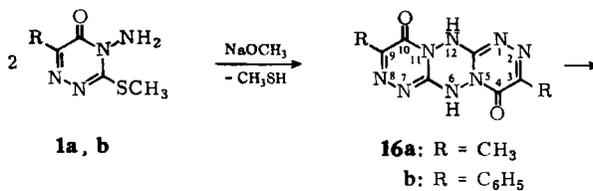
⁶) *A. Dornow*, *H. Menzel* und *P. Marx*, Chem. Ber. **97**, 2173 (1964).

sation zu **12** die erfolgreiche Konkurrenzreaktion. Bei der Hydrazinverbindung **13** findet selbst dies nicht mehr statt, da hier sofort ein Triacetylderivat entsteht, das nicht mehr weiter reagiert.

Die Struktur der Verbindung **9** geht aus der leichten Spaltbarkeit mit wäßrigem Hydrazinhydrat zum 4-Amino-3,5-dioxo-6-phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-*as*-triazin (**14b**) hervor, das auch durch Hydrolyse von **13** mit Salzsäure sowie durch Synthese aus Carbohydrazid (**15**) und der entsprechenden α -Ketosäure erhalten werden konnte.



Mit methanolischer Natriummethylatlösung reagiert **1a** bzw. **1b** intermolekular zu **16a, b**. Dieses tricyclische Ringsystem konnte durch mehrstündiges Erhitzen mit Hydrazinhydrat, wahrscheinlich über **17** zu **18** abgebaut und umgelagert werden.



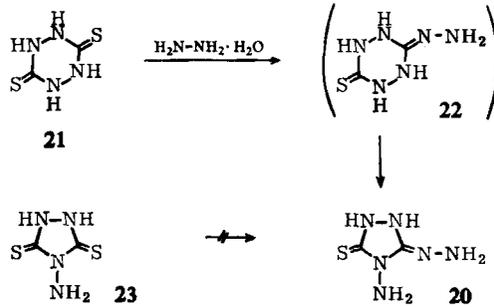
4-Amino-*as*-triazine sowie die daraus hergestellten biheterocyclischen Verbindungen werden sehr leicht in wäßrig-alkalischem Medium hydrolysiert^{1,6)}. Andererseits lassen sich Hydrazone und Schiff'sche Basen recht glatt durch Hydrazin spalten⁷⁾.



So führt die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf *as*-Triazine mit α -Ketosäure-gruppierung zu einer Abspaltung der α -Ketosäure. Aus **19a** bzw. **19b** entsteht auf diese Weise **20**.

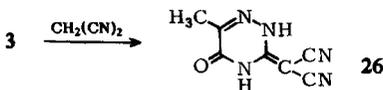
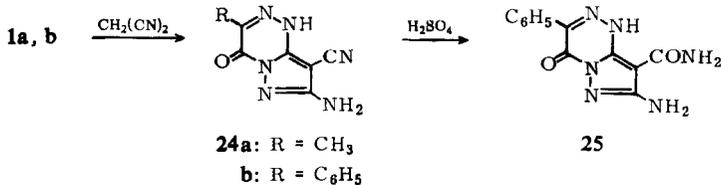
⁷⁾ A. Dornow und J. Knoop, unveröffentlicht.

Überträgt man diese Reaktion auf **16a** (**16b**), so werden durch Hydrazin zwei Moleküle α -Ketosäure abgespalten, und es bleibt von dem Tricyclus das Mittelstück, das Dihydrazono-perhydro-*s*-tetrazin (**17**) übrig, das sich dann auf die übliche Weise⁸⁾ zum Triazol **18** umlagert. Diese Umlagerung erfolgt sowohl im sauren als auch bei längerem Erhitzen im alkalischen Medium. Dafür bietet die Einwirkung von Hydrazin auf **21** ein weiteres Beispiel. Zunächst erfolgt die Substitution eines Schwefelatoms zu **22**, das sich zu **20** umlagert.



Die Reihenfolge dieser Reaktionsstufen wird belegt durch die Beobachtung, daß sich Mercapto- oder Methylmercaptogruppen an 1.2.4-Triazolen nicht substituieren lassen^{1,3)}. Dementsprechend reagiert **23** mit Hydrazin nicht zu **20**.

Eine weitere Substitution der Methylmercaptogruppen in **1a**, **1b** und **3** konnte mit Malonsäure-dinitril in Pyridin erzielt werden⁹⁾.



Von den aus **1a** bzw. **1b** entstehenden 2-Amino-7-oxo-3-cyan-4,7-dihydro-pyrazolo[3.2-*c*]-*as*-triazinen **24a** und **24b** wurde **24b** mit 90-proz. Schwefelsäure zum Amid **25** verseift, das im Gegensatz zu **24a** bzw. **24b** im IR-Spektrum keine Nitrilbande aufweist, wodurch der Ringschluß *einer* Cyangruppe mit der 4-Aminogruppe des Triazins sichergestellt ist.

Dem Land Niedersachsen danken wir für die freundliche Unterstützung durch Gewährung einer Assistentenstelle an H. P.

⁸⁾ J. Sandstrom, Acta chem. scand. **15**, 1575 (1961).

⁹⁾ R. Gompfer und W. Töpfl, Chem. Ber. **95**, 2871 (1962).

Beschreibung der Versuche

1) *Bereitung einer 1m methanolischen Hydroxylamin-Lösung*¹⁰⁾: 21 g (0.3 Mol) *Hydroxylaminhydrochlorid* werden in 200 ccm Methanol durch Erhitzen unter Rückfluß gelöst; dazu wird eine Lösung von 6.9 g Natrium in 100 ccm Methanol gegeben, noch ca. 5 Min. weiter erhitzt und anschließend die noch heiße Lösung vom Natriumchlorid abfiltriert.

2) *4-Amino-3-hydroxylamino-5-oxo-6-methyl-4.5-dihydro-as-triazin (2a)*: 1.72 g (10 mMol) *4-Amino-3-methylmercapto-5-oxo-6-methyl-4.5-dihydro-as-triazin (1a)*⁶⁾ werden mit 20 ccm 1m *Hydroxylamin-Lösung* 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der schon in der Siedehitze ausgeschiedene Niederschlag wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit Methanol sowie anschließend Äther gewaschen. Aus Wasser Ausb. 1.55 g (99%), Schmp. 230°.

$C_4H_7N_5O_2$ (157.1) Ber. C 30.57 H 4.49 N 44.57 Gef. C 30.72 H 4.50 N 44.66

3) *4-Amino-3-hydroxylamino-5-oxo-6-phenyl-4.5-dihydro-as-triazin (2b)*: Aus 2.35 g (10 mMol) *4-Amino-3-methylmercapto-5-oxo-6-phenyl-4.5-dihydro-as-triazin (1b)*⁶⁾ wie vorstehend. Aus Dimethylformamid Ausb. 2.0 g (91%), Schmp. 252°.

$C_9H_9N_5O_2$ (219.2) Ber. C 49.31 H 4.14 N 31.95 Gef. C 49.39 H 4.16 N 32.00

4) *3-Hydroxylamino-5-oxo-6-methyl-4.5-dihydro-as-triazin (4)*: Wie vorstehend aus 1.72 g (10 mMol) *3-Methylmercapto-5-oxo-6-methyl-4.5-dihydro-as-triazin (3)*¹¹⁾. Aus Dimethylformamid Ausb. 1.4 g (98%), langsame Zersetzung zwischen 210 und 330°.

$C_4H_6N_4O_2$ (142.1) Ber. C 33.80 H 4.26 N 39.43 Gef. C 33.82 H 4.19 N 39.67

5) *N-Amino-N'-hydroxy-guanidin-hydrobromid (5)*: 10.0 g (50 mMol) *S-Äthyl-isothiosemicarbamid-hydrobromid*¹²⁾ werden mit 60 ccm 1m methanolischer *Hydroxylamin-Lösung* 48 Stdn. bei Raumtemp. behandelt, anschließend das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemp. abdestilliert, der schmierige Rückstand auf eine Tonplatte gebracht und mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 4.0 g (46%), Schmp. 118–119°.

$CH_7N_4O]Br$ (171.0) Ber. C 7.06 H 4.08 N 32.72 Gef. C 7.25 H 4.08 N 33.03

6) *7-Oxo-6-methyl-3.7-dihydro-s-triazolo[3.2-c]-as-triazin (6a)*: 2.0 g (12.75 mMol) **2a** werden mit 5 ccm *Ameisensäure* 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, anschließend das überschüss. Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der sirupartige Rückstand mit wenig Essigester verrieben, bis er kristallin wird und abgesaugt werden kann, worauf mit Essigester und Äther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 1.5 g (76%), Schmp. 254–256°. Misch-Schmp. mit der nach *Dornow* und Mitarbb.⁶⁾ dargestellten Substanz ohne Depression.

7) *7-Oxo-6-phenyl-3.7-dihydro-s-triazolo[3.2-c]-as-triazin (6b)*: 2.0 g **2b** (10 mMol) werden in 15 ccm *Ameisensäure* wie unter 6) behandelt. Der nach der Destillation verbleibende sirupartige Rückstand kristallisiert auf Anreiben mit wenig Salzsäure. Aus Wasser Ausb. 1.1 g (56%), Schmp. 236–237°.

$C_{10}H_7N_5O$ (215.2) Ber. C 56.33 H 3.31 N 32.85 Gef. C 56.33 H 3.43 N 32.90

8) *Pyridiniumsalz des 2-Mercapto-7-oxo-6-methyl-7H-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-c]-as-triazins (8a)*: 3.2 g (20 mMol) **2a** in 50 ccm Pyridin werden mit 20 ccm *Schwefelkohlenstoff* versetzt. Nach 48 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Aus Methanol Ausb. 4.2 g (75%), Schmp. 216° (Zers.). Misch-Schmp. mit der nach l. c.²⁾ dargestellten Substanz ohne Depression.

¹⁰⁾ L. Gattermann und H. Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 34. Aufl., S. 169, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1952.

¹¹⁾ R. E. Hagenbach, E. Hodel und H. Gysin, Angew. Chem. 66, 359 (1957).

¹²⁾ H. Beyer, W. Liebenow und Th. Pyl, Chem. Ber. 90, 1742 (1957).

9) *Pyridiniumsalz des 2-Mercapto-7-oxo-6-phenyl-7H-[1.3.4]thiadiazolo[2.3-c]-as-triazins (8b)*: 1.1 g **2b** (5 mMol) werden mit 30 ccm *Pyridin* und 30 ccm *Schwefelkohlenstoff* 48 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Der abgesaugte Niederschlag gibt aus Wasser 1.4 g (83 %) vom Schmp. 230°. Misch-Schmp. mit der nach l. c.²⁾ hergestellten Substanz ohne Depression.

10) *7-Oxo-2-methyl-6-phenyl-7H-[1.3.4]oxadiazolo[2.3-c]-as-triazin (9)*

a) 2.2 g (10 mMol) **2b** werden mit 15 ccm *Acetanhydrid* 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die nach Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Methanol und Äther gewaschen. Aus Eisessig Ausb. 1.3 g (57 %), Schmp. 217–218°.

$C_{11}H_8N_4O_2$ (228.2) Ber. C 57.89 H 3.59 N 24.55 Gef. C 57.95 H 3.48 N 24.69

b) *Aus 4-Amino-3-anilino-5-oxo-6-phenyl-4.5-dihydro-as-triazin (10)*: 2.8 g (10 mMol) **10** werden mit 20 ccm *Acetanhydrid* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, anschließend das überschüss. Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit wenig Äthanol versetzt. Nach Absaugen aus Eisessig Ausb. 0.7 g (30 %), Schmp. 217–218°. Misch-Schmp. mit der nach a) dargestellten Substanz ohne Depression.

11) *7-Oxo-2-methyl-3-n-butyl-6-phenyl-3.7-dihydro-s-triazolo[3.2-c]-as-triazin (12)*: 2.4 g (10 mMol) *4-Amino-3-n-butylamino-5-oxo-6-phenyl-4.5-dihydro-as-triazin (11)*⁶⁾ werden mit 15 ccm *Acetanhydrid* 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und anschließend vom Lösungsmittel i. Vak. befreit; der sirupartige Rückstand wird durch Anreiben mit wenig Methanol zur Kristallisation gebracht und abgesaugt. Ausb. 1.6 g (57 %), Schmp. 173–174° (aus Äthanol).

$C_{15}H_{17}N_5O$ (283.3) Ber. C 63.58 H 6.05 N 24.72 Gef. C 63.58 H 6.16 N 24.81

12) *Triacetylderivat von 13*: 2.2 g (10 mMol) *4-Amino-3-hydrazino-5-oxo-6-phenyl-4.5-dihydro-as-triazin (13)*¹³⁾ werden 4 Stdn. mit 15 ccm *Acetanhydrid* unter Rückfluß erhitzt, anschließend das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch Anreiben mit wenig (1–2 Tropfen) konz. Salzsäure zur Kristallisation gebracht. Nach 24 Stdn. werden die Kristalle auf einer Tonplatte abgepreßt und mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (60 %), Schmp. 153–154° (Zers.).

$C_{15}H_{16}N_6O_4$ (344.3) Ber. C 52.32 H 4.68 Gef. C 52.19 H 4.78

13) *4-Amino-3.5-dioxo-6-methyl-2.3.4.5-tetrahydro-as-triazin (14a)*: 0.9 g (10 mMol) *Carbohydrazid (15)*¹⁴⁾ werden in 10 ccm Wasser in der Hitze gelöst, mit 0.9 g *Brenztraubensäure* versetzt und so lange erhitzt, bis das Wasser auf ca. die Hälfte abgedampft ist. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Niederschlag gibt aus Amylalkohol 0.7 g (50 %) vom Schmp. 156–157°.

$C_4H_6N_4O_2$ (142.1) Ber. C 33.80 H 4.26 N 39.43 Gef. C 34.04 H 4.39 N 39.56

14) *4-Amino-3.5-dioxo-6-phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-as-triazin (14b)*

a) *Aus 15 und Benzoylameisensäure*¹⁵⁾: 0.9 g **15** (10 mMol), in 10 ccm Wasser gelöst, werden mit 1.5 g (10 mMol) *Benzoylameisensäure* in 5 ccm Wasser ca. 10 Min. erhitzt. Das zunächst auftretende farblose Öl geht wieder in Lösung, und **14b** scheidet sich schon in der Hitze ab. Nach Abkühlen aus Äthanol Ausb. 1.7 g (83 %), Schmp. 196°.

$C_9H_8N_4O_2$ (204.2) Ber. C 52.94 H 3.95 N 27.44 Gef. C 53.08 H 4.02 N 27.70

b) *Aus 9*: 1.0 g **9** (4.4 mMol) wird mit 10 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man mit 100 ccm Wasser, neutralisiert mit konz.

¹³⁾ A. Dornow, H. Pietsch und P. Marx, Chem. Ber. 97, 2649 (1964).

¹⁴⁾ R. Stollé, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 5348 (1904).

¹⁵⁾ Org. Syntheses 24, 16 (1944).

Salzsäure vorsichtig bis pH 7.5–8, läßt 24 Stdn. stehen, saugt ab und wäscht mit Wasser. Aus Äthanol Ausb. 0.5 g (57%), Schmp. 195–196°. Misch-Schmp. mit der nach a) hergestellten Substanz ohne Depression.

c) Aus 4-Amino-3-hydrazino-5-oxo-6-phenyl-4,5-dihydro-as-triazin (**13**): 5.5 g **13**¹³) (25 mMol) werden mit 25 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten und Absaugen aus Äthanol Ausb. 5.0 g (100%), Schmp. 195–196°. Misch-Schmp. mit der nach a) dargestellten Substanz ohne Depression.

15) 4,10-Dioxo-3,9-dimethyl-4,6,10,12-tetrahydro-bis-as-triazino[4,3-b:4'.3'-e]-s-tetrazin (**16a**): 3.5 g **1a** (20 mMol) werden in einer Lösung aus 0.5 g Natrium und 25 ccm Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten der Suspension wird mit konz. Salzsäure angesäuert (Umschlag von Dunkelbraun nach Gelb) und nach 12stdg. Stehenlassen der gelbe Niederschlag abgesaugt. Aus Dimethylformamid Ausb. 1.8 g (36%). Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt, sie verkohlt langsam ab 350°.

$C_8H_8N_8O_2$ (248.2) Ber. C 38.71 H 3.25 N 45.15 Gef. C 38.59 H 3.14 N 45.45

16) 4,10-Dioxo-3,9-diphenyl-4,6,10,12-tetrahydro-bis-as-triazino[4,3-b:4'.3'-e]-s-tetrazin (**16b**): Aus 4.6 g (20 mMol) **1b** wie vorstehend. Die Substanz ist unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und wird zur Reinigung in konz. Schwefelsäure gelöst und mit Wasser ausgefällt. Ausb. 1.5 g (21%). Die Substanz verkohlt langsam ab 350°.

$C_{18}H_{12}N_8O_2$ (372.3) Ber. C 58.06 H 3.25 N 30.10 Gef. C 57.26 H 3.32 N 30.06

17) 4-Amino-3,5-dihydrazino-1,2,4-triazol (**18**): 0.75 g (3.0 mMol) **16a** werden mit 12 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat und 10 ccm Methanol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, anschließend die Lösung bis auf ca. 3 ccm eingeeengt und nach Erkalten der entstandene Kristallbrei abgesaugt. Ausb. 0.2 g (46%), Schmp. 204° (Lit.¹⁶): 207°. Misch-Schmp. mit authent. Material¹⁶) ohne Depression.

Tribenzylidenderivat: Schmp. 228–229° (Lit.¹⁶): 230°. Misch-Schmp. ohne Depression¹⁶).

18) 3-Amino-7-oxo-2-thioxo-6-methyl-1,2,3,7-tetrahydro-s-triazolo[3,2-c]-as-triazin (**19a**): 3.0 g (20 mMol) 4-Amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol (**20**) und 3.0 g Brenztraubensäure werden in 500 ccm Wasser 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, sodann das Wasser zur Hälfte abdestilliert, die zurückbleibende Lösung mit Kohle versetzt, kurz aufgeköcht und filtriert. Nach dem Erkalten fallen feine gelbe Nadeln. Ausb. 2.4 g (60%), Schmp. 227–228° (Zers.) (Wasser).

$C_5H_6N_6OS$ (198.2) Ber. C 30.31 H 3.05 N 42.42 Gef. C 30.59 H 2.91 N 42.16

19) 3-Amino-7-oxo-2-thioxo-6-phenyl-1,2,3,7-tetrahydro-s-triazolo[3,2-c]-as-triazin (**19b**): Aus 0.5 g **20** (3.3 mMol) und 0.5 g Benzoylameisensäure in 100 ccm Wasser wie bei 18). Ausb. 0.3 g (35%), Schmp. 207–208° (Zers.) (Wasser).

$C_{10}H_8N_6OS$ (260.2) Ber. C 46.16 H 3.10 N 32.30 Gef. C 45.87 H 3.22 N 32.24

20) 4-Amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol (**20**)

a) 0.3 g **19a** (1.5 mMol) bzw. 0.4 g **19b** (1.55 mMol) werden in 10 ccm Methanol und 5 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fallen farblose Kristalle, die mit Methanol gewaschen werden. Ausb. aus **19a** 0.2 g (91%), aus **19b** 0.2 g (89%), Schmp. 226–228° (Zers.). Aus halbkonz. Salzsäure entsteht das Hydrochlorid (Schmp. 198°, Zers.) durch Umkristallisieren. Misch-Schmp. der freien sowie der salzsauren Verbindung mit authent. Material¹⁶) ohne Depression.

¹⁶) R. Stollé und P. E. Bowles, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1101 (1908).

b) Aus 3,6-Dithioxo-perhydro-s-tetrazin¹⁶⁾ (**21**): 2.0 g (13.7 mMol) **21** werden mit 1.5 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat in 10 ccm Methanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt und aus viel Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (98%), Schmp. 227–228° (Zers.). Keine Schmp.-Depression mit der nach Stollé und Bowles¹⁶⁾ dargestellten Substanz.

21) 2-Amino-7-oxo-6-methyl-3-cyan-4,7-dihydro-pyrazolo[3,2-c]-as-triazin (**24a**): 3.4 g (20 mMol) **1a** werden mit 2.2 g Malonsäure-dinitril in 25 ccm Pyridin 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der farblose Niederschlag abgesaugt und mit Methanol sowie Äther gewaschen. Aus Pyridin Ausb. 2.4 g (63%). Die Substanz zersetzt sich zwischen 280 und 340° unter Verkohlung.

C₇H₆N₆O (190.2) Ber. C 44.21 H 3.18 N 44.20 Gef. C 44.34 H 3.52 N 44.29

22) 2-Amino-7-oxo-6-phenyl-3-cyan-4,7-dihydro-pyrazolo[3,2-c]-as-triazin (**24b**): 3.5 g (15 mMol) **1b** werden mit 2.0 g Malonsäure-dinitril in 25 ccm Pyridin wie bei 21) behandelt. Ausb. 1.4 g (37%). Die Substanz zersetzt sich langsam zwischen 300 und 360°.

C₁₂H₈N₆O (252.2) Ber. C 57.14 H 3.20 N 33.32 Gef. C 57.35 H 3.36 N 33.20

23) 5-Oxo-6-methyl-3-dicyanmethylen-2,3,4,5-tetrahydro-as-triazin (**26**): 3.2 g (20 mMol) **3** werden mit 1.3 g Malonsäure-dinitril in 20 ccm Pyridin wie bei 21) behandelt. Ausb. 3.4 g (97%). Die Substanz verkohlt zwischen 260 und 330°.

C₇H₅N₅O (175.2) Ber. C 48.00 H 2.88 N 39.99 Gef. C 48.36 H 3.01 N 40.15

24) 2-Amino-7-oxo-3-carbamoyl-6-phenyl-4,7-dihydro-pyrazolo[3,2-c]-as-triazin (**25**): 1.0 g **24b** (4.0 mMol) werden in 10 ccm 90-proz. Schwefelsäure 24 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Anschließend wird auf wenig Eis gegossen und der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Aus Dimethylformamid/Wasser Ausb. 0.9 g (84%), Schmp. 293–294° (Zers.).

C₁₂H₁₀N₆O₂ (270.3) Ber. C 53.33 H 3.73 N 31.10 Gef. C 53.39 H 4.02 N 31.07

[100/67]