

Tadashi Sasaki, Katsumaro Minamoto und Shunji Fukuda

Chemie des 1.2.4-Triazins, VIII<sup>1)</sup>

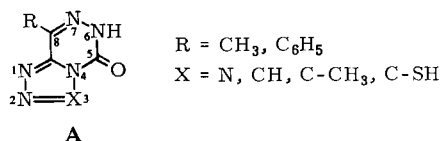
## Synthesen von kondensierten 1.2.4-Triazinen, 2<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Fakultät der Universität Nagoya, Chikusa-Ku, Nagoya, Japan

(Eingegangen am 24. Februar 1968)

Aus 3.5-Dimercapto-1.2.4-triazinen (**1**) wurden die 5-Thioxo-5.6-dihydro-*s*-triazolo[4.3-*d*]-*as*-triazine **3a–e** hergestellt. Einige davon wurden mit Methyljodid und Ammoniak zu 5-Methylmercapto- (**4**) und 5-Amino-Analogen (**6**), **3d** über die 5-Hydrazino-Verbindung **8** zur 5-unsubstituierten Verbindung **9** umgesetzt.

Vor kurzem synthetisierten wir einige cyclokondensierte 1.2.4-Triazine als erste Beispiele für in 4.5-Stellung anellierte 1.2.4-Triazine des Typs **A**<sup>1)</sup>. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die Synthesen der 5-Thioxo-Derivate und der daraus herstellbaren 5-Amino- bzw. in 5-Stellung unsubstituierten Verbindungen.



3.5-Dimercapto-1.2.4-triazine (**1a** und **1b**)<sup>2)</sup> reagierten glatt mit 1–1.2 Moläquivalenten Acylhydraziden zu 3-Mercapto-5-acylhydrazino-1.2.4-triazinen **2a–d**. In scharfem Kontrast dazu wirken Acylhydrazide auf die 3-Mercapto-5-hydroxy-1.2.4-triazine<sup>2)</sup> nicht ein; man isoliert lediglich Ausgangsmaterial. In diesem Zusammenhang beobachteten Piskala et al.<sup>3)</sup> an 3.5.6-Trichlor-1.2.4-triazin, daß die 5-Stellung des Triazinrings durch einige Nucleophile leichter angegriffen wird als die 3-Stellung.

Durch Erhitzen von **2a** und **2c** (R' = CH<sub>3</sub>) in Eisessig erhielt man mit 52 bzw. 70proz. Ausbeute die 5-Thioxo-3-methyl-5.6-dihydro-*s*-triazolo[4.3-*d*]-*as*-triazine **3a** und **3c**, während **2b** und **2d** (R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) sich in Polyphosphorsäure zu **3b** und **3d**

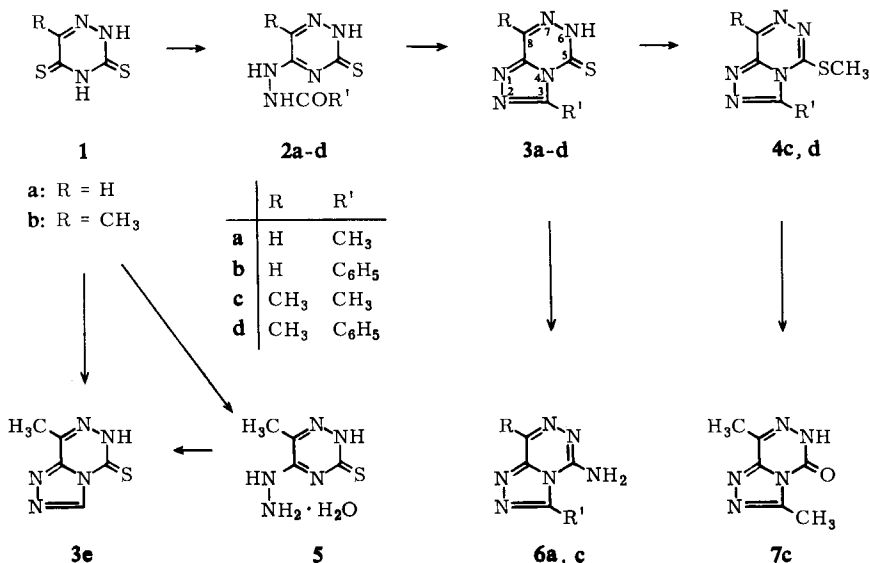
<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: T. Sasaki und K. Minamoto, Chem. Ber. 100, 3467 (1967).

<sup>2)</sup> D. Liebermann und R. Jaquier, Bull. Soc. chim. France 28, 386 (1961).

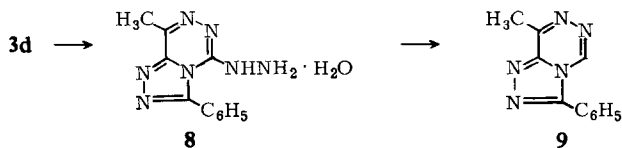
<sup>3)</sup> A. Piskala, J. Gut und F. Sörm, Chem. and Ind. 1964, 1752.

kondensierten (39 bzw. 75% Ausb.). Methylierung von **3c** und **3d** mit Methyljodid ergab gute Ausbeuten der 5-Methylmercapto-Verbindungen **4c, d**. **4c** wurde mit Peressigsäure zum bekannten 5-Oxo-3.8-dimethyl-5.6-dihydro-*s*-triazolo[4.3-*d*]-*as*-triazin<sup>1)</sup> (**7c**) oxydiert. **3a** und **3c** ergaben mit alkoholischem Ammoniak die 5-Amino-Analoga **6a, c**; diese liegen im festen Zustand in der Amino-Form vor, wie die IR-Spektren zeigen (vgl. Versuchsteil).

Aus **1b** und Formhydrazid entstand neben einem gelben Hauptprodukt unbekannter Konstitution zu 7% das in 3-Stellung unsubstituierte **3e**. In besserer Ausbeute wurde **3e** aus 3-Thioxo-5-hydrazino-6-methyl-2.3-dihydro-1.2.4-triazin-hydrat (**5**, aus **1b** und Hydrazinhydrat zugänglich) und Ameisensäure erhalten.

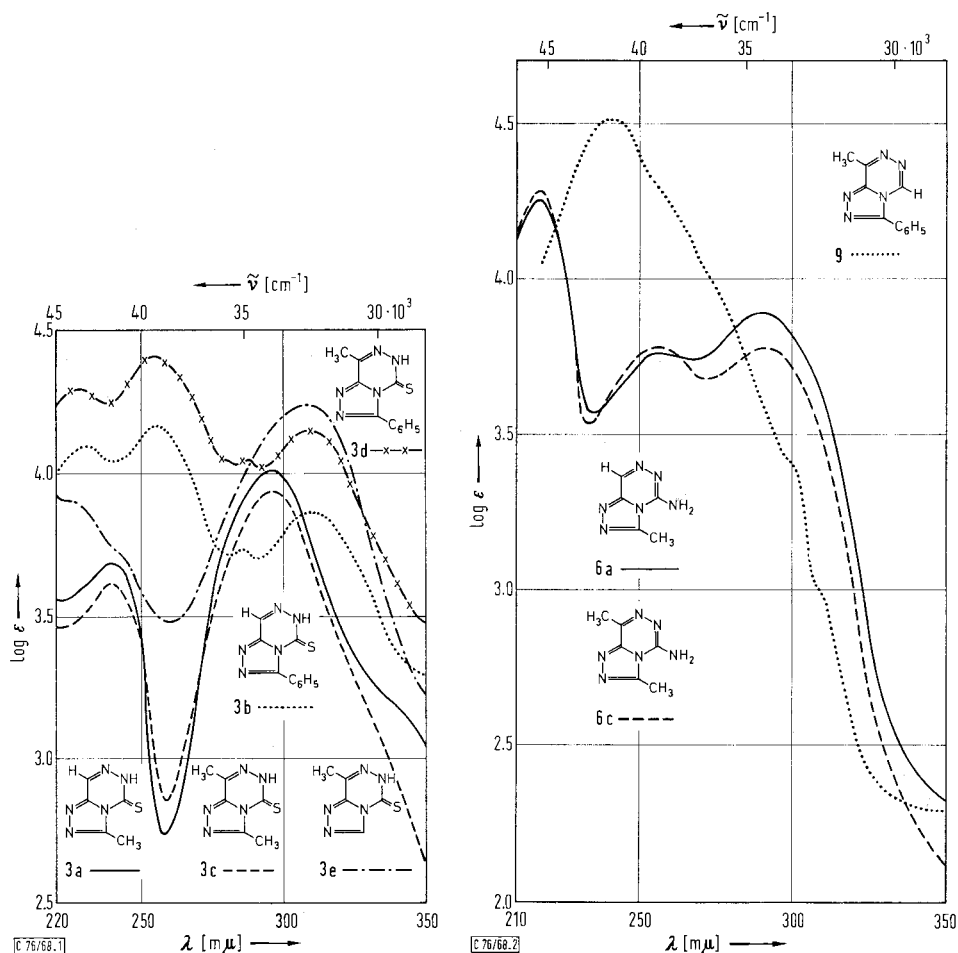


Es gelang uns nur in einem Falle, das 5-unsubstituierte System zu erhalten. Aus **3d** erhielten wir mit Hydrazinhydrat 5-Hydrazino-8-methyl-3-phenyl-*s*-triazolo[4.3-*d*]-*as*-triazin-hydrat (**8**), das bei vorsichtiger Oxydation mit Quecksilberoxid das gesuchte



8-Methyl-3-phenyl-*s*-triazolo[4.3-*d*]-*as*-triazin (**9**) gab. Desulfurierungsversuche an den Verbindungen **3** und **4** mit Raney-Ni/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH führten immer zu völligem Abbau des Gerüsts.

Die UV-Absorptionen von **3a** – **e**, **6a, c** und **9** sind in den Abbild. 1 und 2 angegeben. Merkwürdigerweise weicht das Spektrum von **3e** von demjenigen von **3a** und



Abbild. 1. UV-Spektren der Thioxo-dihydro-s-triazolo[4.3-d]-as-triazine **3a**–**e** in Äthanol  
 Abbild. 2. UV-Spektren der s-Triazolo[4.3-d]-as-triazine **6a**, **6c** und **9**

**3c** ab, was dadurch erklärt werden könnte, daß bei **3a** bzw. **3c** eine räumliche Behinderung zwischen der 3-Methyl- und der 5-Thiongruppe die Koplanarität des Bicyclus stört und die hypsochrome Verschiebung des langwelligen Maximums sowie die Änderung der Kurvenform verursacht. Der unerwartet kleine bathochrome Effekt der Phenylgruppe in **3b**, **3d** bzw. **9** scheint eine ähnliche Ursache zu haben. Allerdings sind die Phenylreste in diesen Verbindungen nicht vertikal zum Fünfring angeordnet, wie die breiten und strukturierten Phenylprotonen-Signale der NMR-Spektren zeigen (vgl. Versuchsteil). In den NMR-Spektren von **3a**, **3c** und **3e** ist das NH-Signal nicht zu finden.

Den Forschungslaboratorien der *Chemischen Werke Takeda, Osaka, Japan*, danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Jasco Modell IR-S Spektrophotometer an Kaliumbromid-Preßlingen, die UV-Spektren in Äthanol mit einem Hitachi Modell EPS-2 Spektrophotometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden im Varian A-60 mit TMS als innerem Standard ( $\delta = 0$  ppm) gemessen.

*3-Thioxo-5-acetylhydrazino-2.3-dihydro-1.2.4-triazin (2a)*: 2.3 g *3.5-Dimercapto-1.2.4-triazin*<sup>2)</sup> (**1a**) wurden in 25 ccm Wasser und 5 ccm Äthanol durch Erwärmen gelöst und mit 1.3 g (1.1 Moläquivv.) *Acetylhydrazid* 105 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte heiß von einer geringen Menge gelber Kristalle, kühlte, saugte den Niederschlag ab und löste aus wäßrigem Äthanol mehrmals um: Farblose Nadeln, Schmp. 238–240°, Ausb. 1.0 g. IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3030;  $\nu_{\text{C-H}}$  2890;  $\nu_{\text{C=O}}$  1635, 1654/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  283, 318 m $\mu$  ( $\epsilon = 15050$ , 7250 Infl.).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_5\text{OS}$  (185.1) Ber. C 32.43 H 3.81 N 37.83 Gef. C 32.32 H 3.99 N 37.16

*3-Thioxo-5-benzoylhydrazino-2.3-dihydro-1.2.4-triazin (2b)*: Eine heiße Suspension von 1.0 g **1a** in 10 ccm Wasser wurde mit 1.0 g (1.08 Moläquivv.) *Benzoylhydrazid* in 6 ccm Äthanol 50 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abkühlen wurde abgesaugt; aus viel Äthanol 1.1 g (65%) farblose Nadelchen, Schmp. 257–259°. IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3135;  $\nu_{\text{C-H}}$  2935;  $\nu_{\text{C=O}}$  1642, 1628/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  275, 320 m $\mu$  ( $\epsilon = 22000$ , 11000 Infl.).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_5\text{OS}$  (247.2) Ber. C 48.58 H 3.65 N 28.33 Gef. C 48.56 H 3.34 N 28.22

*3-Thioxo-5-acetylhydrazino-6-methyl-2.3-dihydro-1.2.4-triazin (2c)*: 3.0 g *3.5-Dimercapto-6-methyl-1.2.4-triazin*<sup>2)</sup> (**1b**) in 20 ccm Wasser und 15 ccm Äthanol wurden heiß mit 1.8 g *Acetylhydrazid* in 10 ccm Wasser versetzt, 40 Min. unter Rückfluß erhitzt und dann heiß filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert: Blaßgelbes Pulver, Schmp. 227–229°, Ausb. 2.1 g (56%). IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3270, 3187, 3100/cm;  $\nu_{\text{C=O}}$  1647/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  268, 320 m $\mu$  ( $\epsilon = 27200$ , 10200 Infl.).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_5\text{OS}$  (199.2) Ber. C 36.18 H 4.55 N 35.17 Gef. C 36.31 H 4.34 N 34.68

*3-Thioxo-5-benzoylhydrazino-6-methyl-2.3-dihydro-1.2.4-triazin (2d)*: Zur heißen Lösung von 4.0 g **1b** in 40 ccm Wasser und 20 ccm Pyridin gab man portionsweise 3.9 g *Benzoylhydrazid* in 25 ccm Äthanol. Das Ganze wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbade stark erhitzt und kalt abgesaugt; aus viel Äthanol 3.7 g (56%) farbloses Pulver, Schmp. 265–267°. IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3310, 3200;  $\nu_{\text{C=O}}$  1622/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  269, 320 m $\mu$  ( $\epsilon = 16500$ , 9800 Infl.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{OS}$  (261.2) Ber. C 50.57 H 4.24 N 26.81 Gef. C 50.33 H 3.91 N 26.34

*5-Thioxo-3-methyl-5.6-dihydro-s-triazolo[4.3-d]-as-triazin (3a)*: 1.5 g **2a** und 50 ccm *Eisessig* wurden 1.5 Stdn. zum Sieden erhitzt (Ölbadtemp. 130–135°), mit Kohle heiß abfiltriert und i. Vak. eingedampft. Der feste Rückstand wurde nach restloser Entfernung der Essigsäure im Exsiccator aus Äthanol mehrmals umkristallisiert: Farbloses Pulver, Schmp. 223–224°, Ausb. 0.70 g (52%). IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3180, 3050/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  239, 295 m $\mu$  ( $\epsilon = 4900$ , 10500).

NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\text{CH}_3$  2.53 (s), =CH 8.93 ppm (s).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{S}$  (167.1) Ber. C 35.93 H 3.02 N 41.91 Gef. C 36.33 H 3.16 N 41.55

*5-Thioxo-3-phenyl-5.6-dihydro-s-triazolo[4.3-d]-as-triazin (3b)*: 2.2 g **2b** wurden in 30 g alter *Polyphosphorsäure* unter Umschütteln 1 Stde. auf 115–120° erhitzt. Die abgekühlte orangefarbene Lösung wurde mit 50 ccm Eiswasser digeriert, der ausgeschiedene Brei abfiltriert, durch Pressen auf einer Tonplatte getrocknet, mit ca. 30 ccm 5proz. Natriumcarbonat-

lösung verrieben und filtriert. Das Filtrat gab beim Ansäuern mit konz. Salzsäure einen gelben Niederschlag, der abgesaugt und nach Trocknen auf Ton wiederholt aus Äthanol umgelöst wurde. Blaßgelbe Nadelchen, Schmp. 290–292°, Ausb. 0.8 g (39%). IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3250, 3190, 3125/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  230 m $\mu$  ( $\epsilon = 12700$ ), 254 (14300), 286 (5400), 310 (7400).

NMR (DMSO- $d_6$ ): Phenyl 7.44–7.76 (3H, m), 8.05–8.40 (2H, m); =CH 9.07 (s); NH 14.8 ppm (breit).

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>S (229.2) Ber. C 52.40 H 3.08 N 30.56 Gef. C 52.37 H 2.70 N 30.34

*5-Thioxo-3.8-dimethyl-5.6-dihydro-s-triazolo[4.3-d]-as-triazin (3c)*: Wie bei **3a** aus 5.0 g **2c** und 150 ccm *Essigsäure*; blaßgelbes Pulver, Schmp. 246–248° (aus Äthanol), Ausb. 3.2 g (70%). IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3123, 3037/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  240, 295 m $\mu$  ( $\epsilon = 4200$ , 8400).

NMR (DMSO- $d_6$ ): 3-CH<sub>3</sub> 1.93 (s), 8-CH<sub>3</sub> 2.55 ppm (s).

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>S (181.2) Ber. C 39.78 H 3.89 N 38.66 Gef. C 39.48 H 3.53 N 38.30

*5-Thioxo-3-phenyl-8-methyl-5.6-dihydro-s-triazolo[4.3-d]-as-triazin (3d)*: 3.0 g **2d** wurden mit 30 g *Polyphosphorsäure* 2.5 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 70 ccm Eiswasser digeriert, auf Ton abgepreßt und aus Methanol umkristallisiert: Farblose Nadelchen, Schmp. 265–267°, Ausb. 2.1 g (75%). IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3235/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  227 m $\mu$  ( $\epsilon = 19900$ ), 254 (25700), 286 (10900), 308 (14400).

NMR (DMSO- $d_6$ ): Phenyl 7.46–7.75 (3H, m), 8.1–8.4 (2H, m); 8-CH<sub>3</sub> 2.63 (s); NH 14.6 ppm (breit).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>S (243.2) Ber. C 54.32 H 3.73 N 28.80 Gef. C 54.13 H 3.46 N 28.57

*5-Methylmercapto-3.8-dimethyl-s-triazolo[4.3-d]-as-triazin (4c)*: 2.8 g **3c** in 17 ccm *n* NaOH wurden im Druckrohr mit 2.7 g *Methyljodid* geschüttelt. Nach 30 Min. wurden die ausgeschiedenen Blättchen abgesaugt, das Filtrat nach Neutralisieren mit Eisessig zur Trockne eingengt, mit 10 ccm Eiswasser digeriert und beide Fraktionen aus Aceton mit Äther umkristallisiert: Farblose Nadeln, Schmp. 131–132°, Ausb. 2.2 g (73%). IR:  $\nu_{\text{C-H}}$  2920;  $\nu_{\text{C-S}}$  1436/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  231, 272 m $\mu$  ( $\epsilon = 13000$ , 7900).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>S (195.2) Ber. C 43.07 H 4.65 N 35.89 Gef. C 42.75 H 4.60 N 35.98

*5-Methylmercapto-3-phenyl-8-methyl-s-triazolo[4.3-d]-as-triazin (4d)*: 2.1 g **3d** in 12 ccm *n* NaOH wurden wie oben mit 1.47 g *Methyljodid* in 12 ccm Äthanol umgesetzt, die abgetrennten Kristalle mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Aceton 1.6 g (72%) farblose Nadeln, Schmp. 159–160°. IR:  $\nu_{\text{C-H}}$  3040 (Phenyl), 2920 (Methyl);  $\nu_{\text{C-S}}$  1440/cm.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>S (257.2) Ber. C 56.02 H 4.31 N 27.23 Gef. C 55.60 H 3.90 N 27.40

*5-Oxo-3.8-dimethyl-5.6-dihydro-s-triazolo[4.3-d]-as-triazin (7c)*: 0.60 g **4c** in 6 ccm Eisessig wurden mit 0.42 ccm (1.5 Moläquivv.) 30proz. *Wasserstoffperoxid* über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Unterhalb 50° engte man die Reaktionslösung i. Vak. völlig ein und trocknete im Exsiccator. Umkristallisieren aus Aceton ergab 0.25 g (49%) farbloses Pulver, Schmp. 228–230°, IR- und UV-spektroskopisch mit einer authent. Probe<sup>1)</sup> identisch.

*5-Amino-3-methyl-s-triazolo[4.3-d]-as-triazin (6a)*: 0.60 g **3a** und 4 ccm 3.5proz. alkohol. *Ammoniak* wurden im Druckrohr 5.5 Stdn. auf 100–110° erhitzt. Nach Eindampfen wurde mehrmals aus Methanol umkristallisiert: 0.25 g (46%) farblose Nadelchen, die oberhalb 280° langsam sublimierten. IR:  $\nu_{\text{asN-H}}$  3270,  $\nu_{\text{sN-H}}$  3060;  $\delta_{\text{N-H}}$  1660/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  215 m $\mu$  ( $\epsilon = 17900$ ), 256 (5700), 288 (7575).

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub> (150.1) Ber. C 39.99 H 4.03 N 55.98 Gef. C 39.55 H 3.87 N 55.63

*5-Amino-3,8-dimethyl-s-triazolo[4,3-d]-as-triazin (6c)*: 0.50 g **3c** und 4.2 ccm 3.5proz. alkoholisches *Ammoniak* wurden wie vorstehend 8 Std. auf 100–110° erhitzt: 0.25 g (55%) farblose Nadelchen, die oberhalb 280° langsam verschwanden. IR:  $\nu_{\text{asN-H}}$  3320,  $\nu_{\text{sN-H}}$  3080;  $\delta\text{N-H}$  1662/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  215 m $\mu$  ( $\epsilon = 18400$ ), 254 (5850), 288 (5900).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_6$  (164.2) Ber. C 43.89 H 4.91 N 51.20 Gef. C 43.50 H 4.66 N 50.65

*5-Thioxo-8-methyl-5,6-dihydro-s-triazolo[4,3-d]-as-triazin (3e)*

a) Zu einer warmen Lösung von 4.0 g **1b** in 20 ccm Wasser und 10 ccm Äthanol gab man portionsweise 1.6 g *Formhydrazid* in 5 ccm Äthanol und 1 ccm Wasser, wobei sich unter Selbsterwärmung tiefgelbe Kristalle vom Schmp.  $>300^\circ$  ausschieden, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln bzw. Wasser sehr schwer löslich sind. Das Filtrat wurde eingedampft und aus Methanol mehrmals umgelöst: Blaßgelbe Nadelchen, Schmp.  $>300^\circ$ , Ausb. 0.30 g (7.2%). IR:  $\nu\text{N-H}$  3166, 3047/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  223, 306 m $\mu$  ( $\epsilon = 8360$ , 17200).

NMR (DMSO- $d_6$ ): CH<sub>3</sub> 2.62 (s), =CH 9.55 ppm (s).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{S}$  (167.1) Ber. C 35.93 H 3.02 N 41.91 Gef. C 35.87 H 3.10 N 41.58

b) 0.90 g **5** (siehe unten) wurden mit 6 ccm 80proz. *Ameisensäure* 100 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Eindampfen wurde im Exsiccator getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Blaßgelbe Nadelchen, Schmp.  $>300^\circ$ , Ausb. 0.60 g (70%). IR- und UV-identisch mit dem unter a) hergestellten Präparat.

*3-Thioxo-5-hydrazino-6-methyl-2,3-dihydro-1,2,4-triazin-hydrat (5)*: Zur Suspension von 1.0 g **1b** in 10 ccm Wasser, 5 ccm Methanol und 2 ccm Pyridin wurden bei 80° 0.52 g (1.2 Mol-äquiv.) 80proz. *Hydrazinhydrat* gegeben, wobei sich **1b** bald unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung löste. Nach 5 Min. bei 80° entfernte man einen gelben Niederschlag (0.4 g, Schmp.  $>300^\circ$ , sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln bzw. Wasser) und engte das Filtrat i. Vak. ein. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus wenig warmem Wasser farblose Nadelchen, die bei 219° schmolzen und bald unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zu gelben Kristallen vom Schmp.  $>300^\circ$  erstarrten. Ausb. 0.18 g (16%). IR:  $\nu\text{N-H}$  3320, 3195, 3120, 3055;  $\delta\text{N-H}$  1640/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  269 m $\mu$  ( $\epsilon = 19900$ ).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (175.1) Ber. C 27.43 H 5.18 N 39.99 Gef. C 27.48 H 5.45 N 40.50

Umkristallisieren aus Methanol ergab die wasserfreie Verbindung zu 80%. Blaßgelbe Nadelchen, die oberhalb 200° langsam gelb wurden und bis 300° nicht schmolzen. IR:  $\nu\text{N-H}$  3325, 3145, 3010;  $\delta\text{N-H}$  1620/cm.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5\text{S}$  (157.1) Ber. C 30.57 H 4.49 N 44.57 Gef. C 30.71 H 4.42 N 44.11

*5-Hydrazino-8-methyl-3-phenyl-s-triazolo[4,3-d]-as-triazin (8)*: 2.0 g **3d** in 16 ccm Pyridin wurden mit 5.0 g (1.2 Moläquiv.) 10proz. alkohol. *Hydrazinhydrat* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und zu einem zähen Brei eingedampft, der beim Digerieren mit wenig Methanol 1.2 g farblose Rohfällung gab. Aus dem Filtrat erhielt man weitere 0.2 g. Mehrfaches Umfällen aus Methanol brachte farblose Nadelchen, Schmp. 179–180°, Ausb. 0.85 g. IR:  $\nu_{\text{asN-H}}$  3300,  $\nu_{\text{sN-H}}$  3200;  $\nu\text{C-H}$  2930;  $\delta\text{N-H}$  1660/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{O}$  (259.3) Ber. C 50.96 H 5.05 N 37.82 Gef. C 51.35 H 5.03 N 37.37

*8-Methyl-3-phenyl-s-triazolo[4,3-d]-as-triazin (9)*: 0.4 g **8** wurden in 16 ccm warmem Äthanol gelöst, portionsweise mit 0.8 g *Quecksilber(II)-oxid* versetzt und auf dem Wasserbad 30 Min. gekocht. Nach Abkühlen wurde filtriert und nach Behandeln mit Kohle i. Vak.

eingedampft. Wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol gab 0.15 g (46%) blaßgelbe Blättchen, Schmp. 235–237°. IR:  $\nu_{\text{C-H}}$  3072 (Arom.), 2940 (Methyl);  $\nu_{\text{C=N}}$  1632 (schwach); 1595, 1525, 1502, 1483, 1450/cm u. a. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  238 m $\mu$  ( $\epsilon = 32200$ ), 280 (7600 Infl.), 300 (2300 Infl.).

NMR (DMSO- $d_6$ ): Phenyl 7.50–7.74 (3H, m), 8.10–8.40 (2H, m); CH<sub>3</sub> 2.90 (s); =CH 10.17 ppm (s).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub> (211.2) Ber. C 62.55 H 4.30 N 33.16 Gef. C 62.24 H 3.92 N 33.37

[76/68]