

*Hans Reimlinger, Robert Jacquier und Jacques Daunis*

Synthesen mit heterocyclischen Aminen, VI<sup>1)</sup>

## Weitere Synthesen von 7-Oxo-7.8-dihydro-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyrimidinen

Aus Union Carbide European Research Associates, B-1180 Brüssel, und Laboratoire de Synthèse et d'Étude physicochimique d'hétérocycles azotés, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier\*)

(Eingegangen am 15. März 1971)

Bei der Reaktion von 3-Amino-1.2.4-triazol (**1**) mit Phenylpropionsäureester entstand das 7-Oxo-5-phenyl-7.8-dihydro-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyrimidin (**3b**) und daraus durch Isomerisierung das 5-Oxo-7-phenyl-4.5-dihydro-*s*-triazolo[1.5-*a*]pyrimidin (**4b**). Zum Spektrenvergleich wurden ausgehend von 4-Hydroxy-2-hydrazino-6-phenyl-pyrimidin (**5**) die beiden Isomeren **7** und **8** bereitet. Die Reaktion von **1** mit Acetylcendicarbonsäure-dimethylester lieferte die beiden Methoxycarbonyl-Derivate **9** und **10a** isomerer Oxo-dihydro-*s*-triazolo-pyrimidine, neben wenig 1:1-Addukt **11**. Die Strukturen wurden mit Hilfe der Spektren gesichert.

Syntheses with Heterocyclic Amines, VI<sup>1)</sup>

### Additional Syntheses of 7-Oxo-7.8-dihydro-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyrimidines

7-Oxo-5-phenyl-7.8-dihydro-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyrimidine (**3b**) was prepared from methyl phenylpropionate and 3-amino-1.2.4-triazole (**1**). The isomerization of **3b** gave 5-oxo-7-phenyl-4.5-dihydro-*s*-triazolo[1.5-*a*]pyrimidine (**4b**). For the comparison of the spectra the two isomers **7** and **8** have been prepared starting with 2-hydrazino-4-hydroxy-6-phenylpyrimidine (**5**). The reaction of **1** with dimethyl acetylenedicarboxylate yielded the methoxycarbonyl derivatives **9** and **10a** of the isomeric oxo-dihydro-*s*-triazolopyrimidines besides a small amount of the 1:1 adduct **11**. The structures were proved by spectral data.

Die vielseitige Verwendung der *s*-Triazolo[1.5-*a*]pyrimidine und ihrer [4.3-*a*]-Isomeren, vor allem als photographische Stabilisatoren, führte während der letzten 15 Jahre zu einer großen Zahl von Mitteilungen und Patenten. In den zahlreichen Oxo- bzw. Hydroxy-Derivaten ist, bis auf wenige Ausnahmen, die Keto- bzw. Hydroxy-Gruppe dem beiden Ringen gemeinsamen Stickstoffatom benachbart (E-Typ<sup>2)</sup>).

In einer vorangehenden Mitteilung<sup>3)</sup> wurde gezeigt, daß Propionsäure-methylester (**2a**) mit 3-Amino-1.2.4-triazol (**1**) 7-Oxo-7.8-dihydro-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyrimidin (**3a**) bildet. In manchen Fällen, abhängig von den Reaktionsbedingungen, konnte daneben

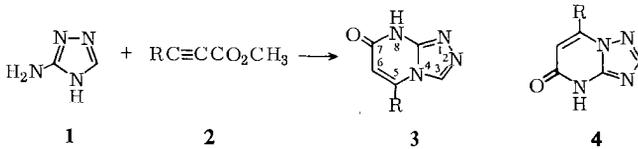
\*) Anfrage nach Sonderdrucken bei H. R.: B-1160 Brüssel, Clos des Mésanges, 41, Belgien.

1) V. Mittel.: H. Reimlinger und M. A. Peiren, Chem. Ber. **104**, 2237 (1971).

2) H. Reimlinger, M. A. Peiren und R. Merényi, Chem. Ber. **103**, 3252 (1970), I. Mittel.

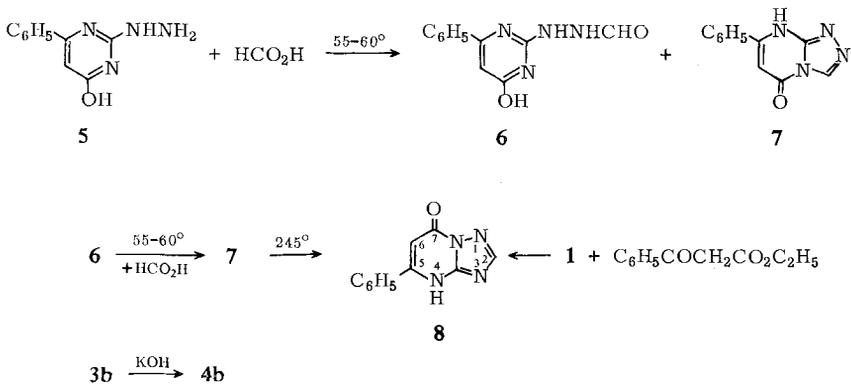
3) H. Reimlinger und M. A. Peiren, Chem. Ber. **103**, 3266 (1970), II. Mittel.

das isomere 5-Oxo-4,5-dihydro-*s*-triazolo[1,5-*a*]pyrimidin (**4a**) isoliert werden. Bei allen Reaktionen traten höhermolekulare Additionsprodukte (in einem Fall als Hauptprodukt) auf. In der Absicht, weitere *s*-Triazolo-pyrimidine des kaum untersuchten **D**-Typs<sup>2)</sup> zu erhalten, setzten wir weitere Acetylcyclohexan-carbonsäureester mit **1** um.



**a:** R = H; **b:** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Aus Phenylpropioisäure-methylester (**2b**) und **1** entstand in siedendem Butanol nach 24 Stdn. in 10proz. Ausbeute nur ein Isomeres (**3b**), neben farbigen, polymeren Schmierem, wie die Chromatographie der Mutterlaugen zeigte. **3b** war verschieden von dem aus **1** und Benzoylessigsäure-äthylester dargestellten<sup>4)</sup> Isomeren **8**, sowie einem dritten Isomeren **7**, das aus 4-Hydroxy-2-hydrazino-6-phenyl-pyrimidin (**5**) und Ameisensäure bei 7stdg. Erhitzen auf 55–60° neben dem Formylhydrazin-Derivat **6** im Verhältnis 3 : 2 entstand. **6** ging beim Erhitzen in Ameisensäure unter gleichen Bedingungen langsam in **7** über.



In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, daß **5** mit Ameisensäure, im Gegensatz zum „unsubstituierten“ 4-Hydroxy-2-hydrazino-pyrimidin<sup>3)</sup>, ausschließlich ein Kondensationsprodukt vom **E**-Typ<sup>2)</sup> liefert. Ob diese Selektivität auf einer sterischen Abschirmung des der Phenylgruppe benachbarten Stickstoffs beruht, sei dahingestellt. Erwartungsgemäß<sup>3)</sup> ließ sich **7** durch Schmelzen in das isomere **8** umlagern. Die Reaktion von **1** mit Benzoylessigester ist ebenfalls selektiv. Die Kondensation der Carbonestergruppe erfolgt ausschließlich am N-2 des Triazolringes zu **8**. Eine thermische Umlagerung **7** → **8** unter den milden Reaktionsbedingungen (siedendes Äthanol) ist auszuschließen. Das vierte Isomere (**4b**) bereiten wir durch Isomerisierung von **3b** in siedender 10proz. Kalilauge mit 30% Ausbeute, der Isomerisierung von **3a** entsprechend<sup>3)</sup>.

<sup>4)</sup> D. Liebermann und R. Jacquier, Bull. Soc. chim. France **1962**, 355.

Somit sind sämtliche 4 Isomeren dargestellt worden. Isomerisierungen **D**→**E** oder **E**→**D** sind unbekannt. **3b** und **4b** gehören demselben Typ an. Die strukturellen Zusammenhänge zwischen **7** und **8** gehen aus deren Synthesen hervor. **3b** und **4b** ordnen wir dem Typ **D** zu. Dieser konnte, ausgehend von Aminoheterocyclen, bislang nur mit Acetylcarbonsäureestern, jedoch nie mit  $\beta$ -Ketoestern erhalten werden<sup>1-4</sup>). Zur Sicherung der Strukturen wurden die Spektren untersucht.

Tab. 1. Wellenlängen und Extinktionskoeffizienten der Absorptionsmaxima im UV-Spektrum isomerer Oxo-phenyl-dihydro-*s*-triazolo-pyrimidine in Methanol

Verbindung	$\lambda_a$ nm ( $\epsilon$ )	$\lambda_b$ nm ( $\epsilon$ )	$\lambda_c$ nm ( $\epsilon$ )
Typ <b>D</b> : 7-Oxo-7.8-dihydro- <i>s</i> -triazolo- [4.3- <i>a</i> ]pyrimidin ( <b>3a</b> ) <sup>3</sup>	210 (15 600)	242 (4 500)	—
7-Oxo-5-phenyl-7.8-dihydro- <i>s</i> - triazolo[4.3- <i>a</i> ]pyrimidin ( <b>3b</b> )	203 (29 400)	266 (11 400)	—
5-Oxo-4.5-dihydro- <i>s</i> -triazolo- [1.5- <i>a</i> ]pyrimidin ( <b>4a</b> ) <sup>3</sup>	203 (37 400)	270 (4 800) 245 (4 000)*	—
5-Oxo-7-phenyl-4.5-dihydro- <i>s</i> - triazolo[1.5- <i>a</i> ]pyrimidin ( <b>4b</b> )	205 (28 200)	275 (11 450) 232 (10 800)*	—
Typ <b>E</b> : 5-Oxo-5.8-dihydro- <i>s</i> -triazolo- [4.3- <i>a</i> ]pyrimidin <sup>3</sup>	202 (13 800)	238 (4 800)	295 (9 500) 310 (5 500)*
5-Oxo-7-phenyl-5.8-dihydro- <i>s</i> - triazolo[4.3- <i>a</i> ]pyrimidin ( <b>7</b> )	214 (8 800)	249 (26 700)	326 (6 300)
7-Oxo-4.7-dihydro- <i>s</i> -triazolo- [1.5- <i>a</i> ]pyrimidin	202 (19 800)	242 (4 600)	275 (9 080)
7-Oxo-5-phenyl-4.7-dihydro- <i>s</i> - triazolo[1.5- <i>a</i> ]pyrimidin ( <b>8</b> )	214 (9 600)	243 (22 100)	310 (4 900)

\*) Schulter.

Tab. 1 gibt Auskunft über die UV-Absorptionsmaxima der isomeren Oxo-phenyl-dihydro-*s*-triazolo-pyrimidine. In Übereinstimmung mit anderen Verbindungen vom **D**-Typ<sup>2,3</sup>) weisen auch **3b** und **4b** keine Absorption im Bereich der c-Banden<sup>5</sup>) auf. Die Phenylgruppe gibt sich u. a. durch eine drei- bis sechsfache Intensität der b-Banden<sup>5</sup>) gegenüber den unsubstituierten Verbindungen zu erkennen; die Verschiebungen der b-Maxima nach höheren Wellenlängen ist relativ gering.

Da sich durch den Einfluß der Phenylgruppe die Protonenresonanzsignale im *Pyrimidin-Teil* der Isomeren kaum unterscheiden, erlauben die NMR-Spektren der Phenyl-Derivate lediglich die Unterscheidung zwischen [4.3-*a*]- und [1.5-*a*]-Isomeren. Die  $\tau$ -Werte der Protonen im *Triazol-Teil* liegen bei den [4.3-*a*]-Isomeren niedriger als bei den [1.5-*a*]-Isomeren, in Übereinstimmung mit dem unsubstituierten und Methyl-substituierten Isomeren<sup>3</sup>) (Tab. 2).

Bei der Umsetzung von **1** mit Acetyldicarbonsäure-dimethylester in siedendem Äthanol isolierte man zwei isomere Oxo-methoxycarbonyl-dihydro-*s*-triazolo-pyrimidine (29 bzw. 10% Ausbeute) sowie sehr wenig 1:1-Addukt **11** (0.4%). Die Zuordnung der Strukturen der beiden ersteren (**9** und **10a**) geschah aufgrund der Spektraldaten (s. Tab. 2 und 3). Die *trans*-Konfiguration der Estergruppen in **11** ging aus dem NMR-Spektrum hervor (s. Versuchsteil).

<sup>5</sup>) C. F. H. Allen, R. H. Beilfuß, D. M. Burness, G. A. Reynolds, J. F. Tinker und J. A. Van Allan, J. org. Chemistry **24**, 779 (1959).

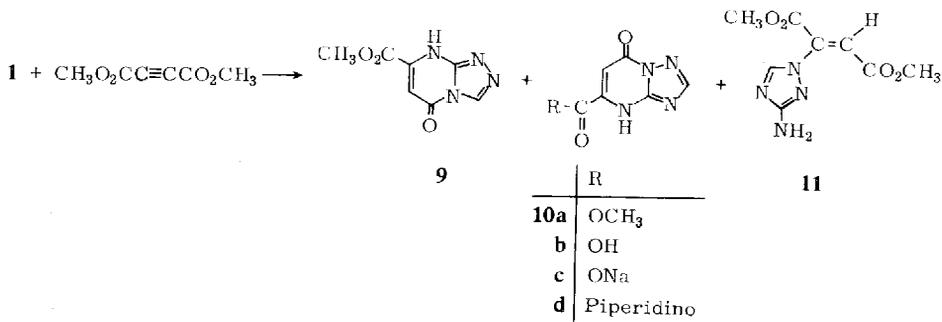
Tab. 2. Chemische Verschiebungen ( $\tau$ -Werte) im NMR-Spektrum isomerer Oxo-dihydro-s-triazolo-pyrimidine in DMSO- $d_6$ 

Verbindung	Chemische Verschiebungen	
	$\tau_A$	$\tau_B$
5b 	1.28	3.78
4b 	1.82	3.62
7 	0.88	3.53
8 	1.60	3.62
9 	1.20	3.45 <sup>a)</sup>
10a 	1.78	3.30 <sup>b) *)</sup>

\*) In Deuterotrifluoressigsäure.

a)  $\tau_{CH_3} = 6.10$ . b)  $\tau_{CH_3} = 5.96$ .

Die Anwesenheit von  $c$ -Banden<sup>5)</sup> in den UV-Spektren von **9** und **10a** steht mit den Spektren des  $E$ -Typs<sup>2)</sup> im Einklang. Der  $\tau$ -Wert des Protons im Triazol-Teil von **9** liegt bei niedrigerem Feld als der des entsprechenden Protons von **10a**. In Analogie zu sämtlichen untersuchten Verbindungen ordnen wir daher **9** dem [4.3- $a$ ]- und **10a** dem [1.5- $a$ ]-Typ zu.



Tab. 3. Wellenlängen und Extinktionskoeffizienten der Absorptionsmaxima im UV-Spektrum von Oxo-alkoxycarbonyl(bzw. carboxy)-dihydro-*s*-triazolo-pyrimidinen in Methanol

Verbindung	$\lambda_a$ nm ( $\epsilon$ )	$\lambda_b$ nm ( $\epsilon$ )	$\lambda_c$ nm ( $\epsilon$ )
7-Oxo-5-methoxycarbonyl-4.7-dihydro- <i>s</i> -triazolo[1.5- <i>a</i> ]pyrimidin ( <b>10a</b> )	216 (17800)	261 (4700)	304 (2100)
7-Oxo-5-carboxy-4.7-dihydro- <i>s</i> -triazolo[1.5- <i>a</i> ]pyrimidin ( <b>10b</b> )	215 (18850)	261 (5000)	305 (2000)
5-Oxo-7-methoxycarbonyl-5.8-dihydro- <i>s</i> -triazolo[4.3- <i>a</i> ]pyrimidin ( <b>9</b> )	211 (13500)	266 (2950)	303 (2200)
5-Oxo-6-äthoxycarbonyl-5.8-dihydro- <i>s</i> -triazolo[4.3- <i>a</i> ]pyrimidin <sup>5)</sup>	<218	248 (5100)	291 (9000)

Die Addition des Acetylendicarbonsäure-dimethylesters fand demnach, dem Amino-pyrazol entsprechend, an der Aminogruppe zum E-Typ statt, die Kondensation der Estergruppe jedoch sowohl am N-2 als auch am N-4, im Gegensatz zum Phenyl-Derivat. **10a** entstand nicht aus **9**, denn **9** wird unter den Darstellungsbedingungen nicht zu **10a** isomerisiert, wie der unabhängige Versuch zeigte.

Aus **10a** entstand mit 2proz. Natronlauge das Natriumsalz **10c** der Säure **10b**, und in siedendem Piperidin das Acyl-piperidin **10d**.

Herrn Dipl.-Ing. R. Merényi danken wir für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden von Herrn F. E. Goes in unserem Institut nach der Ultramikro-Schnellmethode<sup>6)</sup> durchgeführt. Die Registrierung der IR-Spektren geschah mit einem Perkin-Elmer-Gerät PE 21. NMR-Spektren wurden mit einem Varian-Gerät A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard) aufgenommen. Die Aufnahme der UV-Spektren erfolgte mit einem Cary 14-Gerät in methanol. Lösung.

7-Oxo-5-phenyl-7.8-dihydro-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyrimidin (**3b**): 2.7 g (33 mMol) 3-Amino-1.2.4-triazol (**1**) und 5.6 g (35 mMol) Phenylpropiolsäure-methylester (**2b**) erhitzte man in 30 ccm Butanol-(1) 24 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abdampfen des Solvens rieb man den Rückstand mit Äther an, bis er fest wurde, filtrierte und extrahierte mit heißem Essigsäure-äthylester. Aus dem Extrakt kristallisierten farblose Blättchen, die aus Acetonitril umkristallisiert wurden: 0.7 g (10%), Schmp. 256–258°. — UV: s. Tab. 1.

NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\tau$  1.28 (s; 3-H), 3.78 (s; 6-H) und 2.26 (m; Phenyl-Protonen) im Verhältnis 1 : 1 : 5.

$C_{11}H_8N_4O$  (212.2) Ber. C 62.25 H 3.80 N 26.40 O 7.54  
Gef. C 62.29 H 3.97 N 26.57 O 7.88

5-Oxo-7-phenyl-4.5-dihydro-*s*-triazolo[1.5-*a*]pyrimidin (**4b**): 1.0 g (4.7 mMol) **3b** in 10 ccm 15proz. Kalilauge erhitzte man 60 Stdn. unter Rückfluß, fügte bei Raumtemp. Wasser zu, bis sich das *K*-Salz löste und fällte mit Essigsäure aus: 0.3 g (30%), Schmp. 227–229° (Wasser). — UV: s. Tab. 1.

NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\tau$  1.82 (s; 2-H), 3.62 (s; 6-H), 2.08 (m; *o,o'*-Phenyl-Protonen) und 2.4 (m; restliche Phenyl-Protonen) im Verhältnis 1 : 1 : 2 : 3.

$C_{11}H_8N_4O$  (212.2) Ber. C 62.25 H 3.80 N 26.40 Gef. C 61.94 H 3.93 N 26.65

<sup>6)</sup> W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

5-Oxo-7-phenyl-5,8-dihydro-s-triazolo[4,3-a]pyrimidin (7) und 4-Hydroxy-2-formylhydrazino-6-phenyl-pyrimidin (6): 4.0 g (20 mMol) 4-Hydroxy-2-hydrazino-6-phenyl-pyrimidin (5) in 20 ccm (0.5 Mol) Ameisensäure erhitzte man 7 Stdn. auf 55–60° und zog danach das überschüss. Solvens i. Vak. ab. Den Rückstand (nach NMR-Spektrum 60% 7 und 40% 6) behandelte man mit Natriumhydrogencarbonat, filtrierte und kristallisierte aus Äthanol um: 2.2 g (50%) 7, Schmp. 240–241°. — UV: s. Tab. 1.

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ 0.88 (s; 3-H), 3.53 (s; 6-H), 2.00 und 2.53 (m; Phenyl-Protonen) im Verhältnis 1 : 1 : 5.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O (212.2) Ber. C 62.25 H 3.80 N 26.40 Gef. C 62.30 H 3.81 N 27.00

Die Natriumhydrogencarbonat-Lösung säuerte man an, filtrierte und kristallisierte aus Äthanol um: 1.7 g (35%) 6, Schmp. 230–231°.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (230.2) Ber. C 57.38 H 4.38 N 24.34 Gef. C 57.35 H 4.41 N 24.41

7-Oxo-5-phenyl-4,7-dihydro-s-triazolo[1,5-a]pyrimidin (8)

a) 0.2 g 7 erhitzte man 1 Min. auf 245°, wobei zuerst Schmelzen und nach kurzer Zeit Erstarren eintrat: 0.2 g 8, Schmp. 290–291°. — UV: s. Tab. 1.

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ 1.60 (s; 2-H), 3.62 (s; 6-H), 2.09 und 2.42 (m; Phenyl-Protonen).

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O (212.2) Ber. C 62.25 H 3.80 N 26.40 Gef. C 62.20 H 3.80 N 26.88

b) 5.0 g (60 mMol) 1 und 12.0 g (63 mMol) Benzoylessigsäure-äthylester in 20 ccm Ameisensäure erhitzte man 1 Stde. auf 60°, verdampfte das Solvens i. Vak. und kristallisierte aus Äthanol um: 10.8 g (85%) 8, identifiziert durch IR-Vergleich. Durch doppelte Erhitzungsdauer wurde die Ausb. nicht erhöht. 5stdg. Erhitzen in 50 ccm Äthanol führte zu 10% 8 neben 90% Ausgangsprodukt.

Reaktionen von 3-Amino-1,2,4-triazol (1) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester: 6.30 g (75 mMol) 1 und 10.6 g (75 mMol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 60 ccm absol. Äthanol erhitzte man 6 Stdn. unter Rückfluß, filtrierte heiß (1. Fraktion) und dampfte das Filtrat ein. Den Rückstand digerierte man mit Dioxan und filtrierte ab (2. Fraktion). Die beiden Fraktionen kristallisierte man zusammen aus Wasser um: 7.2 g (29%) 5-Oxo-7-methoxycarbonyl-5,8-dihydro-s-triazolo[4,3-a]pyrimidin (9), Schmp. 218–222°. — UV: s. Tab. 3.

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ 1.20 (s; 3-H), 3.45 (s; 6-H) und 6.10 (s; CH<sub>3</sub>) im Verhältnis 1 : 1 : 3.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (194.2) Ber. C 43.30 H 3.12 N 28.86 O 24.72

Gef. C 43.15 H 3.03 N 28.75 O 24.97

Die Dioxanlösung wurde auf Silicagel chromatographiert. Mit Benzol wurde zuerst eine polymere Fraktion eluiert, danach mit Dichlormethan ein farbloses Produkt, das aus Essigsäure-äthylester umkristallisiert wurde: 75 mg [3-Amino-1,2,4-triazolyl-(1)]-fumarsäure-dimethylester (11) (0.4%), Schmp. 153–155°.

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ 1.54 (s; Triazol-H), 3.66 (s; =CH–), 4.18 (breit; NH<sub>2</sub>), 6.10 und 6.30 (s; CH<sub>3</sub>) im Verhältnis 1 : 1 : 2 : 6.

UV (Methanol): λ<sub>max</sub> 240 nm (ε = 4000) und 306 (11440).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (226.2) Ber. C 42.48 H 4.46 N 24.77 O 28.29

Gef. C 42.35 H 4.37 N 24.89 O 28.28

Mit Chloroform eluierte man anschließend eine weitere polymere Fraktion und danach mit Äther/Essigsäure-äthylester eine farblose Fraktion, die aus Dioxan umkristallisiert

wurde: 1.4 g (10%) 7-Oxo-5-methoxycarbonyl-4,7-dihydro-s-triazolo[1,5-a]pyrimidin (**10a**), Zers.-P. 219–221°. — UV: s. Tab. 3.

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ 1.78 (s; 2-H), 3.30 (s; 6-H) und 5.96 (s; CH<sub>3</sub>) im Verhältnis 1 : 1 : 3.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (194.2) Ber. C 43.30 H 3.12 N 28.86 O 24.72

Gef. C 42.88 H 3.26 N 28.75 O 25.35

7-Oxo-5-carboxy-4,7-dihydro-s-triazolo[1,5-a]pyrimidin (**10b**) und sein Na-Salz (**10c**): Die Lösung von 389 mg (2 mMol) **10a** in 15 ccm 2proz. Natronlauge rührte man 3 Stdn. bei Raumtemp. Danach säuerte man an, filtrierte ab und kristallisierte aus Wasser um: 190 mg (47%) **10b**. **10b** kristallisierte mit 1 Mol Wasser. Zers.-P. ~300°. — UV: s. Tab. 3.

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ 0.9 (s; 2-H), 3.36 (s; 6-H) und 1.47 (breit; CO<sub>2</sub>H).

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (198.1) Ber. C 36.37 H 3.05 N 28.28 O 32.30

Gef. C 35.95 H 2.85 N 28.57 O 32.59

Bei pH 3 fiel beim Reiben das Na-Salz **10c** aus, das aus Wasser umkristallisiert wurde. Es kristallisierte mit 1 Mol Wasser.

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>]Na·H<sub>2</sub>O (220.1) Ber. C 32.74 H 2.29 N 25.45 O 29.07

Gef. C 32.87 H 2.29 N 25.13 O 29.14

7-Oxo-5-piperidinocarbonyl-4,7-dihydro-s-triazolo[1,5-a]pyrimidin (**10d**): 1.0 g (5.3 mMol) **10a** und 20 ccm (0.2 Mol) Piperidin erhitzte man 2 Stdn. unter Rückfluß, dampfte i. Vak. ein, löste den Rückstand in Wasser und neutralisierte mit Kalilauge. Danach dampfte man ein und extrahierte mit heißem Dioxan. Den unlöslichen Teil rieb man bis zur Kristallisation mit Äthanol an und kristallisierte aus Acetonitril um: 0.5 g (40%), Schmp. 245–248°.

NMR (DMSO-d<sub>6</sub> + CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D): τ 0.90 (s; 2-H), 3.25 (s; 6-H), 6.33 (m; —N—CH<sub>2</sub>— im Piperidin-Teil) und 8.30 (m; restliche Piperidin-Protonen) im Verhältnis 1 : 1 : 4 : 6.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (247.3) Ber. C 53.43 H 5.30 N 28.33 O 12.94

Gef. C 53.04 H 5.30 N 28.35 O 13.40

[96/71]