

# 1,2,4-TRIAZINE UND KONDENSIERTE DERIVATE, VII\*

SYNTHESE EINIGER 4*H*,8*H*-[1,2,4] TRIAZINO [3,4-*b*] [1,3,4] THIADIAZINONE-(4)  
UND 4*H*-[1,3,4] THIADIAZOLO [2,3-*c*] [1,2,4] TRIAZINONE-(4)

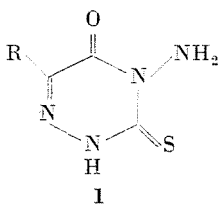
Von

K. ZAUER, J. PUSKÁS, J. NYITRAI, GY. HORNYÁK, A. WOLFNER, G. DOLESCHALL  
und K. LEMPERT

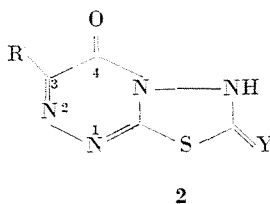
Lehrstuhl für Organische Chemie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 28. März 1968)

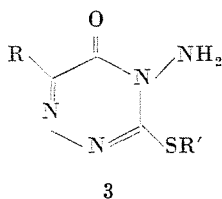
Im Rahmen unserer Arbeiten auf dem Gebiet der kondensierten Derivate des 1,2,4-Triazins wurden einige Methoden für die Darstellung der im Titel genannten Verbindungstypen ausgearbeitet. Als Ausgangsverbindungen für die Synthesen dienten 4-Amino-3-thioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazinone-(5) (1).



- a: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- b: R = CH<sub>3</sub>
- c: R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH
- d: R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH



- a: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Y = S
- b: R = CH<sub>3</sub>; Y = S
- c: R = CH<sub>3</sub>; Y = O



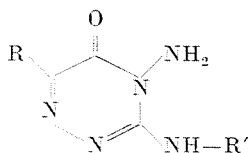
- a: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = CH<sub>3</sub>
- b: R = R' = CH<sub>3</sub>
- c: R = CH<sub>3</sub>; R' = CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
- d: R = CH<sub>3</sub>; R' = CH<sub>2</sub>CN
- e: R = CH<sub>3</sub>; R' = CH<sub>2</sub>C(:NH)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
- f: R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; R' = CH<sub>2</sub>CN
- g: R = CH<sub>3</sub>; R' = CH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>
- h: R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; R' = CH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>
- i: R = CH<sub>3</sub>; R' = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Bereits vor einigen Jahren hatten DORNOW und Mitarbeiter erfolglos versucht, **1a** und **1b** mit Schwefelkohlenstoff in Pyridin zu den entsprechenden

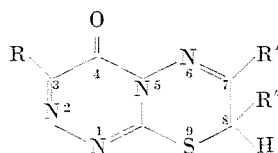
\* VI. Mitteilung s. [1].

7-Thioxo-6,7-dihydro-4*H*-[1,3,4]thiadiazolo[2,3-*c*][1,2,4]triazinen **2a** und **2b** umzusetzen; die Synthese führte jedoch glatt zu den Pyridiniumsalzen der gewünschten Verbindungen, wenn man von den *S*-Methylderivaten (**3a** und **3b**) der Verbindungen **1a** und **b** bzw. den 3-Aminoanalogen **4** der letzteren ausging, und die freien Grundverbindungen **2** konnten anschließend durch Ansäuern mit Salzsäure gewonnen werden [2].

Die Umsetzung von **1b** mit einer Reihe von  $\alpha$ -Halogen-oxoverbindungen, wie Bromaceton, 2-Bromcyclohexanon, 3-Chlor-5-acetoxy-pentanon-(2) und  $\omega$ -Brom-acetessigester, führte in unseren Händen glatt zu den erwarteten 4*H*,8*H*-[1,2,4]Triazino[3,4-*b*][1,3,4] thiadiazinonen-(8) **5a-d** oder — je

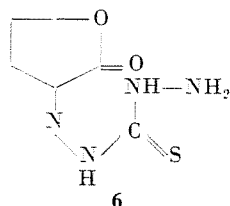


4



5

- |   |   |
|---|---|
| R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , CH <sub>3</sub> ; | a: R = R' = CH <sub>3</sub> ; R'' = H   |
| R' = H, Alkyl, Aryl                                   | b: R = CH <sub>3</sub> ; R' + R'' = (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>                       |
|   | c: R = R' = CH <sub>3</sub> ; R'' = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>    |
|   | d: R = CH <sub>3</sub> ; R' = CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; R'' = H  |
|   | e: R = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH; R' = CH <sub>3</sub> ; R'' = H                 |
|   | f: R = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH; R' = CH <sub>3</sub> ; R'' = H |
|   | g: R = CH <sub>3</sub> ; R' = R'' = H   |



6

nach den angewandten Reaktionsbedingungen — zu ihren halogenwasserstoffsauren Salzen. Ähnlich reagierten das aus  $\alpha$ -Isonitroso- $\gamma$ -butyrolacton über das Thiocarbohydrazon **6** dargestellte **1c** sowie das aus  $\alpha$ -Äthoxalyl- $\gamma$ -butyrolacton und Thiocarbohydrazid dargestellte **1d** mit Bromaceton zu **5e** bzw. **5f**. Durch Reaktion von **1b** mit Brom-brenztraubensäure dagegen konnte das gewünschte Triazino-thiadiazinon nicht erhalten werden.

Die Struktur der erhaltenen Verbindungen **5** folgt neben ihren Analysendaten einerseits aus ihren UV Spektren (s. Tabelle 1), welche den charakteristischen Ablauf [3] der Spektren der 3-Alkylmercapto-4,5-dihydro-1,2,4-triazin-

one-(5), z. B. **7** oder auch **3b** [4], und noch mehr der 4*H*-Thiazolo [2,3-*c*]-[1,2,4]triazinone-(4) (**8**) [5] zeigten, und andererseits aus den IR Spektren (s. Tabelle 2), die im Gegensatz zu denen der Ausgangsverbindungen **1** keine NH<sub>2</sub> Bande mehr aufwiesen und in denen die Lage der Carbonylbande wiederum der der Verbindungen **7** und **3b** entsprach.

Tabelle 1  
UV Spektren

Verbindung	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ [nm] ( $\log \epsilon$ )			
<b>1b</b>	Äthanol	~205 (~4.00);	270 (4.40);	~310 (~3.30),	Schulter
<b>1c</b>	Äthanol	~205 (~4.00);	270 (4.41);	~310 (~3.40),	Schulter
<b>1d</b>	Äthanol	~205 (~4.00);	270 (4.41);	~310 (~3.40),	Schulter
<b>3b</b>	Äthanol	212 (4.08);	228 (4.01);	298 (3.94)	
<b>3c</b>	Äthanol	209 (4.06);		294 (3.90)	
<b>3d</b>	Äthanol	207 (4.08);		290 (3.89)	
<b>3f</b>	Äthanol	206 (4.12);		291 (3.96)	
<b>3i</b>	Äthanol	~205 (~4.1);		271 (4.30)	
<b>5a</b>	Äthanol	210 (3.98);	~230 (~3.85),	Schulter;	322 (3.92)
<b>5b</b>	Äthanol		223 (3.97);		316 (3.80)
<b>5c</b>	Äthanol	210 (4.00);	~230 (~3.90),	Schulter;	322 (3.93)
<b>5c · HCl</b>	Äthanol	210 (3.99);	~230 (~3.90),	Schulter;	320 (3.91)
<b>5d · HBr</b>	Äthanol		~230 (~3.90),	Schulter;	324 (3.88)
<b>5e</b>	Äthanol	210 (3.98);	~230 (~3.80),	Schulter;	324 (3.92)
<b>5e</b>	Äthanol + HCl	208 (3.98);	~230 (~3.90),	Schulter;	324 (3.90)
<b>5f</b>	Äthanol	211 (3.99);	~230 (~3.80),	Schulter;	322 (3.93)
<b>5f</b>	Äthanol + HCl	209 (4.06);	~230 (~3.80),	Schulter;	322 (3.92)
<b>7</b> [3]	Methanol	208 (4.11);	226 (3.76),	Schulter;	298 (3.92)
<b>8a</b> [5]	Äthanol	234 (3.72);	268 (3.62);	350 (4.03)	
<b>8b</b> [5]	Äthanol	227 (3.81);	260 (3.54);	338 (3.97)	
<b>8b</b> [5]	Dioxan	225 (3.78);	256 (3.55);	340 (4.06);	355 (3.93)
<b>9a · HCl</b>	Äthanol	206 (3.89);	237 (3.98);		314 (3.83)
<b>9b</b>	Äthanol*		236 (4.07);		308 (3.91)
<b>9c</b>	Äthanol	208 (4.04);	~236 (4.06),	Schulter;	312 (3.95)
<b>9d</b>	Äthanol	206 (4.05);	~230 (~3.90),	Schulter;	308 (3.92)
<b>10a</b>	Äthanol	211 (4.16);	243 (3.95);	324 (4.07)	
<b>10b</b>	Äthanol	210 (4.14);	244 (3.91);	326 (4.06)	
<b>12</b>	Äthanol	223 (4.16);	271 (4.51);	~310 (~3.80),	Schulter
<b>13</b> [3]	Methanol	223 (4.06);	266 (4.22);	302 (3.60),	Schulter

\* B beim Versetzen der äthanol. Lösung mit cc. Salzsäure erfolgt eine rasche Reaktion, die sich an der raschen Änderung des Spektrums mit der Zeit bemerkbar macht, jedoch nicht näher untersucht wurde. Nach etwa dreitägigem Beiseitestellen hat das Spektrum der Lösung seine endgültige Form angenommen und weicht nun sowohl von dem der Base **9b** als auch dem von **5d · HBr** stark ab — ein weiterer Beweis dafür, daß es sich bei der Base tatsächlich um die Verbindung **9b** und nicht um **5b · H<sub>2</sub>O** handelt.

Die Reaktion von **1b** mit Chloracetaldehyd führte zu einem Hydrochlorid, aus dessen Analysendaten gegenüber der der erwarteten Verbindung  $5g \cdot HCl$  entsprechenden Zusammensetzung ein Mehr von  $1H_2O$  folgte. Prinzipiell

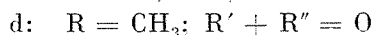
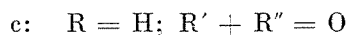
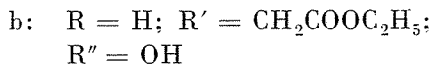
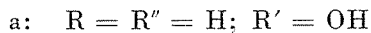
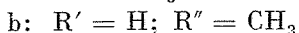
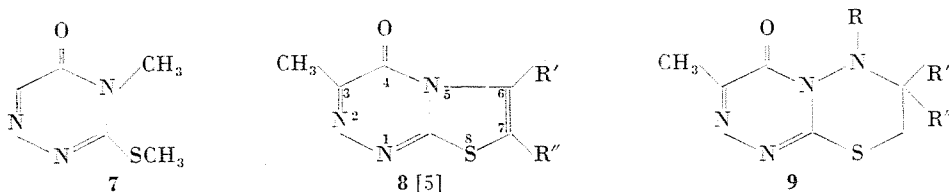
Tabelle 2  
IR Spektren (KBr-Preßlinge)

Verbindung	$\nu N-H$ [ $cm^{-1}$ ]	$\nu C=O$ [ $cm^{-1}$ ]
<b>1b</b>	$\nu NH_2$ , frei: 3300, 3230 (stark); gebunden: 3100, 3020 (schwächer)	1670
<b>1c</b>	$\nu NH_2$ , frei: 3300, 3210 (stark); gebunden: 3100, 3020 (schwächer); $\nu OH$ , frei: 3475, gebunden: 3175 (beide stark)	1670
<b>3b</b>	$\nu NH_2$ : 3280, 3180	1695
<b>3c</b>	$\nu NH_2$ : 3300, 3205	1735 (Ester); 1695
<b>3d</b>	$\nu NH_2$ : 3370, 3270	1695*
<b>3f</b>	$\nu NH_2$ : 3330, 3270	1690*
<b>3i</b>	$\nu NH_2$ : 3315, 3210	1785 (Ester); 1700
<b>5a</b>		1695
<b>5b</b>		1700
<b>5b</b> · HBr	$\nu \nu \overset{\oplus}{N}-H$ : 2250 (breit)	1750
<b>5c</b>		1735 (Ester); 1705
<b>5c</b> · HCl	$\nu \nu \overset{\oplus}{N}-H$ : 2700–2200; 1820	1740(Ester+Amid)
<b>5d</b> · HBr	$\nu \nu \overset{\oplus}{N}-H$ : 2550 (breit)	1745(Ester+Amid)
<b>5e</b>	$\nu OH$ : 3340	1710
<b>5f</b>	$\nu OH$ : 3370	1705
<b>7</b> [3]		1695
<b>8b</b> [5]		1685
<b>9a</b> · HCl	$\nu OH + \nu N-H + \nu \overset{\oplus}{N}-H$ : 3300–2800 (breit), Teilmaxima: 3230, 3070	1740
<b>9b</b>	$\nu NH + \nu OH$ : 3300–2950	1735 (Ester); 1695
<b>9c</b>	$\nu NH$ : 3270–2900 (mehrere Teilmaxima)	1700 (breit)
<b>9d</b>		1720 und 1695
<b>10a</b>	$\nu NH_2$ und/oder $\nu NH$ : 3370, 3270 (stark); 3180, 3120 (schwächer)	1670
<b>10b</b>	Dasselbe + $\nu OH$ : 3400–2800 (breit), mit Teilmaxima bei 3320, 3250, 3200, 3150	1690
<b>12</b>	$\nu NH$ : 3170	1695
<b>13</b> [3]		1695
<b>14</b>		1680
<b>15</b>	$\nu NH$ : 3270	1695 (Ester)

\*  $\nu C \equiv N$ : 2260  $cm^{-1}$

könnte das Wasser sowohl als Kristallwasser ( $5g \cdot HCl \cdot H_2O$ ), als auch kovalent gebunden ( $9a \cdot HCl$ ) sein.

Die Bindungsart des Wassers konnte mit Hilfe der IR Spektren nicht entschieden werden. Das UV Spektrum (in Äthanol) der fraglichen Verbindung zeigte andererseits zwar gewisse Unterschiede gegenüber denen der Verbindungen **5a-d**, diese waren jedoch nicht markant genug, um daraus mit Sicherheit die Konstitution als  $9a \cdot HCl$  formulieren zu können.



Versuche, aus  $9a \cdot HCl$  (oder  $5g \cdot HCl \cdot H_2O$ ) Wasser zu **5g** abzuspalten, blieben erfolglos.

Ein ähnlich gebautes Produkt, **9b** (oder  $5d \cdot H_2O$ ), konnte aus **1b** und  $\omega$ -Bromacetessigester erhalten werden, wenn man — im Gegensatz zur Darstellung von  $5d \cdot HBr$  — die Kondensation von **1b** mit Bromacetessigester in Gegenwart von Kaliumcarbonat ausführte.

In diesem Falle konnte auf Grund der UV Spektren eine eindeutige Wahl zugunsten der Konstitution **9b** getroffen werden. Das UV Spektrum der Verbindungen des Typs **5** ändert sich nämlich praktisch gar nicht, wenn man von der freien Base zum Salz übergeht (s. Tabelle 1), andererseits aber unterscheidet sich das Spektrum der aus **1b** mit Bromacetessigester in Gegenwart von Kaliumcarbonat gewonnenen Verbindung deutlich von dem von  $5d \cdot HBr$ ; die fragliche Verbindung kann also nicht mit dem Hydrat  $5d \cdot H_2O$  identisch sein und muß die Konstitution **9b** besitzen. Diese Strukturzuordnung wird auch dadurch gestützt, daß das UV Spektrum der Verbindung praktisch mit dem der weiter unten behandelten Verbindung **9d**, deren Konstitution außer Zweifel steht (s. Tabelle 1 und Abb. 1 und 2), identisch ist.

Weiterhin ist auch das Spektrum des aus **1b** mit Chloracetaldehyd gewonnenen Produktes praktisch identisch mit dem von **9b** und **9d**, so daß zusätzlich auch für dieses Produkt die Konstitution  $9a \cdot HCl$  als erwiesen gelten darf.

In Anbetracht des im Vergleich zum Wasserstoff elektronenabstoßenden Charakters der Alkylgruppen, der sich jedoch im Falle der Äthoxycarbonylmethyl-Gruppe bestens nur in bedeutend geschwächter Form vorfindet, ist es nicht verwunderlich, daß das Wasser gerade in den Verbindungen **9a** und

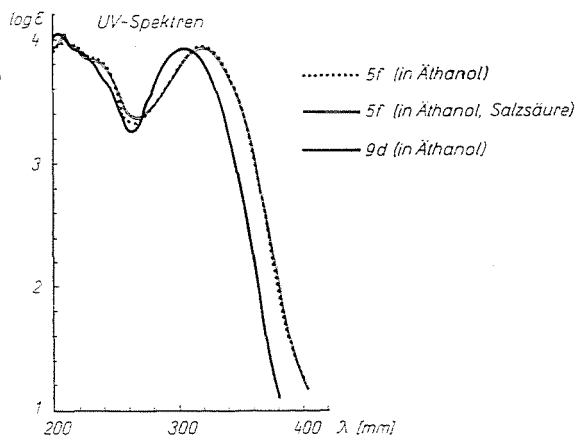


Abb. 1

**9b** am stabilsten kovalent gebunden ist. Im letzteren Falle genügt es aber, die Reaktion in saurem Medium auszuführen, um die Wasserabspaltung zu  $5d \cdot \text{HBr}$  zu erzwingen.

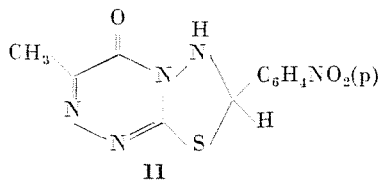
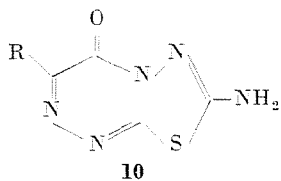
Die Umsetzung von **1b** mit Chloressigester in Gegenwart von Kaliumcarbonat führte zu **3c**, die von **1b** und **1c** mit Chloracetonitril unter ähnlichen Bedingungen zu **3d** bzw. **3f**. **3c** konnte durch Einwirkung von Natrium in Essigester zu **9c** cyclisiert werden; Methylierung führte anschließend zu **9d**.

Cyclisierungsversuche der *S*-Cyanmethyl-derivate **3d** und **3f** schlugen fehl. Erwähnenswert ist das Ergebnis des versuchten Ringschlusses von **3d** durch Erhitzen mit alkohol. Salzsäure, wobei ein 1 : 1 Äthanoladdukt gebildet wurde, das aber nicht etwa mit dem Esterimid **3e** identisch war, sondern nach seinem IR Spektrum das Ergebnis einer tiefgehenden Umwandlung sein muß; Versuche zur Strukturaufklärung sind im Gange.

Auch der geplante Ringschluß von **3d** und **3f** über die Thioamide **3g** bzw. **3h** schlug fehl, da bei der Behandlung von **3d** und **3f** mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Pyridin oder anderen Aminen letzterer durch die Nitrilgruppe nicht addiert, sondern die Cyanmethylmercaptogruppe als ganzes durch Hydrosulfidanionen unter Rückbildung von **1b** bzw. **1c** nucleophil verdrängt wurde.

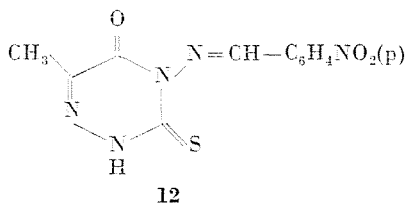
Versuche zur Umsetzung von **1b** mit Äthylenbromid, Äthylenchlorhydrin und Epichlorhydrin führten nicht zu den gewünschten Triazino-thiadiazinen.

Durch Umsetzung von **1b** und **1c** mit Bromcyan in Gegenwart von  $K_2CO_3$  wurden die Thiadiazolo-triazinone **10a** bzw. **10b** dargestellt.



a: R =  $CH_3$

b: R =  $CH_2CH_2OH$



(Die Tautomerieverhältnisse der potentiell tautomeren Verbindungen **10** wurden nicht näher untersucht.)

Bei der Umsetzung von **1b** mit Chlorameisensäureester erfolgte dagegen kein Ringschluß, nur eine Äthoxycarbonylierung von **1b**, u.zw. nach dem

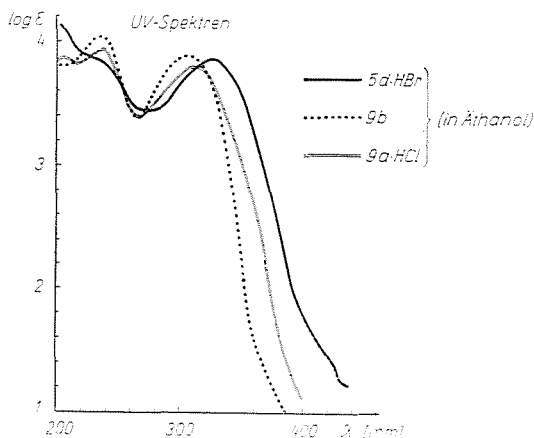
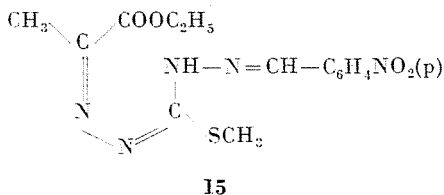
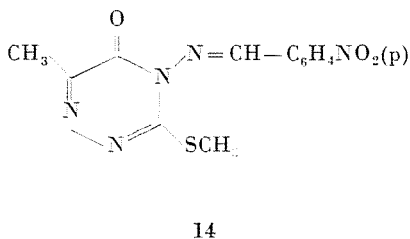
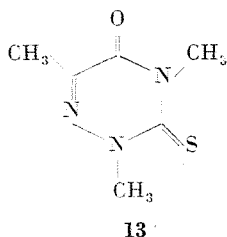


Abb. 2

IR Spektrum des Produktes am Schwefelatom zu **3i**. Ein nachträglicher Ringschluß durch intramolekulare *N*-Acylierung zu **2c** konnte ebenfalls nicht verwirklicht werden.

Auch die Kondensation von **1b** mit p-Nitrobenzaldehyd führte anstatt der erwarteten bicyclischen Verbindung **11** zur Bildung der Schiffschen Base **12**. Die Struktur des Produktes folgte einerseits aus seinem UV Spektrum, das einen ganz ähnlichen Verlauf wie das der Verbindungen **1c** und **1d** sowie der Modells substanz **13** [3] zeigte und, andererseits, aus seiner Überführung durch S-Methylierung in **14**, das auch aus **3b** [4] durch Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd



gewonnen werden konnte. Die Methylierung von **12** mußte in Gegenwart von  $\text{NaHCO}_3$  als Base ausgeführt werden; wurde an Stelle dessen Natriumäthylat verwendet, erhielt man beim Methylieren in Äthanol ein Äthanol-Addukt von **14**, welches auch durch längeres Kochen von **14** mit Äthanol und Natriumacetat erhalten werden konnte und dem — auf Grund der bekannten leichten Spaltbarkeit der Amidbindung der am N-4 substituierten 4,5-Dihydro-1,2,4-triazinone-(5) [1,6] — offenbar die Struktur **15** zukommt.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden in Glaskapillaren bestimmt. UV Spektren wurden mit einem Spektrographen, Typ Spektromom-201 der Magyar Optikai Művek (Ungarische Optische Werke), Budapest, IR Spektren mit Spektrographen der Carl Zeiss Werke, Jena (Typ UR 10) bzw. des Bodenseewerks Perkin Elmer & Co. GmbH., Überlingen (Typ 221) aufgenommen.



Darstellung einiger neuer 4-Amino-3-thioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazinone-(5) (I)

Tetrahydrofuran-dion-(2,3)-3-thiocarbohydrazon (6). Ein Gemisch von 2,3 g (20 mMol)  $\alpha$ -Isonitroso- $\gamma$ -butirolacton [7], 2,1 g (20 mMol) Thiocarbohydrazid und 10 ml verd. (1 : 3) wäbr. Salzsäure wurde 5 Min. gekocht. Das nach Neutralisation mit wäbr. Sodalösung beim Erkalten sich kristallinisch abscheidende Produkt wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und ander Luft getrocknet. 2,7 g (73%) gelbe Nadeln, Schmp.: 187 °C (zers.; aus Wasser)

	$C_5H_8N_4O_2S$	(188,21)		
Ber.:	C 31,91	H 4,29	S 17,04	
Gef.:	C 32,10	H 4,24	S 17,07%	

4-Amino-3-thioxo-6-(2-hydroxyäthyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazinon-(5) (Ic). Eine Lösung von 0,95 g (5 mMol) rohem 6 in 5 ml 4 proz. wäbr. Natronlauge (5 mMol) wurde 3 Min. gekocht. Nach dem Erkalten wurde zuerst mit konz. Salzsäure bis  $pH \approx 8$ , anschließend mit Eisessig bis  $pH \approx 6$  angesäuert. Im Eisschrank setzte die Kristallabscheidung alsbald ein. Ausbeute: 0,7 g (74%), schwachgelbe Plättchen, Schmp.: 156—7 °C (aus Wasser).

	$C_5H_8N_4O_2S$	(188,21)		
Ber.:	C 31,91	H 4,29	S 17,04	
Gef.:	C 32,09	H 4,39	S 17,17%	

4-Amino-3-thioxo-6-(3-hydroxypropyl)-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazinon-(5) (Id). 10,5 g rohes  $\alpha$ -Äthoxalyl- $\gamma$ -butyrolacton (Reinheitsgrad etwa 90% [8]; 51 mMol) wurden mit einem Gemisch von 6 ml konz.  $H_2SO_4$  und 27 ml Wasser 1 Stde gekocht und nach dem Erkalten mit einer Lösung von 9,5 g (240 mMol) NaOH in 30 ml Wasser, 5,0 g krist. Natriumacetat und 5,4 g (51 mMol) Thiocarbohydrazid versetzt. Man kochte das Gemisch 10 Min., wobei sich auf der Oberfläche ein braunes Öl sammelte, das beim Erkalten erstarrte. Nach dem Absaugen wurde das mit wenig kaltem Wasser gewaschene Produkt noch feucht unter Verwendung von Tierkohle aus Wasser umkristallisiert. 8,5 g (83%) farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp.: 142 °C (nach vorangehendem Sintern ab 130—132 °C)

	$C_6H_{10}N_4O_2S$	(202,24)		
Ber.:	C 35,63	H 4,88	N 27,71	S 15,85
Gef.:	C 35,75	H 4,72	N 28,15	S 15,87%

Kondensation der 4-Amino-3-thioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazinone-(5) (1)  
mit  $\alpha$ -Halogen-oxoverbindungen

3,7-Dimethyl-4H,8H-[1,2,4]triazino [3,4-b] [1,3,4]thiadiazinon-(8) (5a).  
Zu einem Gemisch von 11,1 g (70 mMol) **1b** [4], 37 ml Methanol, 32 ml Wasser und 5,3 g (37 mMol) wasserfreiem  $K_2CO_3$  wurden bei 10 °C unter Rühren 6,2 ml (73 mMol) frisch destillierten Bromacetons zugetropft (3 Min.). Anschließend rührte man noch 2 Stdn bei Raumtemperatur und dampfte das hellbraune Gemisch i. Vak. (Badtemperatur unter 50 °C) zur Trockene ein; nach Zugabe von je 15 ml absol. Äthanol wurde diese Operation noch zweimal wiederholt. Man verrieb den festen Rückstand mit einem Gemisch von absol. Äthanol und Äther, saugte ab und extrahierte im Soxhlet-Apparat 10 Stdn mit 150 ml Äthylacetat. 7,0 g (51%) gelbliche, gedrungene Kristalle, Schmp.: 170–171 °C (aus Äthanol).

	$C_7H_8N_4OS$		(196,17)		
Ber.:	C	42,86	H	4,11	S 16,32
Gef.:	C	43,24	H	4,13	S 16,22%

3,7-Dimethyl-8-(2-acetoxyäthyl)-4H,8H-[1,2,4]triazino [3,4-b] [1,3,4]thiadiazinon-(8) (5c)

Analog aus **1b** (4,7 g; 30 mMol) und 3-Chlor-5-acetoxy-pentanon-(2) (5,5 g; 31 mMol); die Reaktion wird durch Zugabe von einigen Zehntelgramm KBr katalysiert. Das Produkt wurde von den anorganischen Salzen durch Auskochen mit Aceton (20 ml) getrennt; der ölige Extrakt kristallisierte beim Anreiben mit Äthanol. 2,84 g (33,5%), hellgelbes Kristallpulver, Schmp.: 152–153° (aus Äthanol).

	$C_{11}H_{14}N_4O_3S$		(282,26)		
Ber.:	C	46,81	H	5,00	S 11,34
Gef.:	C	47,08	H	5,14	S 11,64%

Das Hydrochlorid von **5c** entstand, wenn man **1b** (6,3 g; 40 mMol) mit 3-Chlor-5-acetoxy-pentanon-(2) (7,4 g; 42 mMol) in 15 ml absol. Dioxan umsetzte (1 stdig. Kochen), die Lösung auf das halbe Volum eindampfte und mit 4 Vol.-Tln. absol. Äthers vereinigte. 5,2 g (35%), Schmp.: 186–187 °C (Zers.; aus Eisessig-Äther).

	$C_{11}H_{15}N_4O_3S \cdot Cl$		(318,71)		
Ber.:	C	41,51	H	4,71	Cl 11,15
Gef.:	C	41,60	H	5,11	Cl 11,18%

3-Methyl-7,8-tetramethylen-4*H*,8*H*-[1,2,4]triazino[3,4-*b*][1,3,4]thiadiazinon-(8)-hydrobromid (**5b** · HBr). Analog dem Hydrochlorid von **5c** aus **1b** (10,3 g; 65 mMol) und frisch destilliertem 2-Bromcyclohexanon (12 g; 68 mMol) in 50 ml absol. Dioxan bei Raumtemperatur. Der nach Abjagen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene braune Rückstand wurde unter Eiskühlung mit 20 ml Äthanol verrieben, abgesaugt und mit Äther und Petroläther gewaschen. 16,3 g (79%) gedrungene Kristalle, Schmp.: 268 °C (Zers.: aus Äthanol + Äther).

	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> OS · Br				(317,15)
Ber.:	C	37,80	H	4,10	S 10,10
Gef.:	C	38,05	H	3,90	S 10,04%

Die freie Base wurde aus dem Salz mit wäbr. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> freigesetzt. Hellgelbe Mikrokristalle, Schmp.: 166–167 °C (aus Äthanol).

	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> OS					(236,23)
Ber.:	C	50,84	H	5,12	N 23,72	S 13,41
Gef.:	C	51,17	H	4,92	N 23,51	S 13,59%

3-Methyl-7-(äthoxycarbonyl-methyl)-4*H*,8*H*-[1,2,4]triazino[3,4-*b*][1,3,4]thiadiazinon-(8)-hydrobromid (**5d** · HBr). Ein Gemisch von 4,7 g (30 mMol) **1b**, 6,4 g (30,6 mMol) ω-Bromacetessigester [9] und 20 ml absol. Dioxan wurde gelinde erwärmt (bei etwa 60°), bis eine klare Lösung entstand, und das Gemisch anschließend 10 Min. auf dem Dampfbade erhitzt. Hierbei erfolgte eine ergiebige Kristallabscheidung. Nach dem Erkalten wurde mit 35 ml absol. Äther versetzt, gut durchgemischt und abgesaugt. 9,5 g (91%) farblose Kristalle, Schmp.: 209 °C (Zers.: aus Äthanol-Äther).

	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S · Br				(349,2)
Ber.:	C	34,40	H	3,75	
Gef.:	C	34,68	H	4,11%	

Das kovalente Hydrat der freien Base (**9b**) entstand, wenn man dieselbe Einwaage der Reaktionspartner in einem Gemisch von 20 ml Äthanol und 15 ml Wasser in Gegenwart von 2,1 g (15 mMol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei Raumtemperatur einwirken ließ. 4,9 g (57%) eines farblosen Kristallpulvers, Schmp.: 147–148 °C (aus Äthanol)

	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S					(286,3)
Ber.:	C	41,96	H	4,93	N 19,58	S 11,18
Gef.:	C	42,12	H	5,04	N 19,65	S 11,38%

(Anhydrid, ber.: C 44,78 H 4,51 N 20,89 S 9,98%)

7-Methyl-3-(2-hydroxyäthyl)-4H,8H-[1,2,4]triazino[3,4-b][1,3,4]thiadiazinon-(8) (5e). Analog dem 3,7-Dimethylanalogen 5a (s. w. o.) aus 1c (11,4 g; 60 mMol) und Chloraceton (5,1 ml; 64 mMol). Das Produkt wurde von den anorganischen Salzen durch Kristallisieren aus wasserfreiem Methanol getrennt. 6,5 g (48%) farblose Nadeln, Schmp.: 178 °C (aus Methanol).

	$C_8H_{10}N_4O_2S$ (226,26)					
Ber.:	C	42,46	H	4,45	N	24,76 S 14,17
Gef.:	C	42,41	H	4,66	N	24,69 S 14,15%

Das 7-Methyl-3-(3-hydroxypropyl)-analoge (5f) erhielt man in 75 proz. Ausbeute analog aus 1d. Schmp.: 154 °C (aus Äthanol); farblose Kristalle.

	$C_9H_{12}N_4O_2S$ (240,29)			
Ber.:	N	23,33	S	13,35
Gef.:	N	23,09	S	13,40%

7-Hydroxy-3-methyl-7,8-dihydro-4H,6H-[1,2,4]triazino[3,4-b][1,3,4]thiadiazinon-(4)-hydrochlorid (9a · HCl). Ein Gemisch von 1,6 g (10 mMol) 1b, 0,86 g (11 mMol) Chloracetaldehyd und 20 ml trockenem Dioxan wurde 20 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei sich alsbald hellgelbe Kristalle abzuschneiden begannen. Das Produkt wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Dioxan gewaschen und bei 80 °C an der Luft getrocknet. 0,95 g (40%), Schmp.: 166—167 °C (Zers.: aus Eisessig)

	$C_8H_9N_4O_2S \cdot Cl$ (236,68)					
Ber.:	C	30,45	H	3,83	S	13,55 Cl 14,98
Gef.:	C	30,74	H	3,98	S	13,22 Cl 14,86%

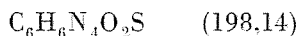
*Reaktion der 4-Amino-3-thioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazinone-(5) (1) mit Derivaten der Chloressigsäure*

4-Amino-3-(äthoxycarbonylmethylmercapto)-6-methyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazinon-(5) (3e). Ein Gemisch von 15,8 g (0,1 Mol) 1b, 7,8 g (57 mMol)  $K_2CO_3$ , 0,20 g KI, 100 ml Äthanol und 50 ml Wasser wurde unter Rühren tropfenweise mit 13,2 g (0,11 Mol) Chloressigester versetzt und anschließend 8 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt; hierbei verschwand die Alkalinität der Lösung (pH : 7). Am anderen Morgen wurde das Gemisch — ungeachtet des inzwischen gebildeten Niederschlages — i. Vak. auf etwa das halbe Volum eingeeengt, das Produkt nach dem Erkalten abgesaugt und mit wäbr. Äthanol gewaschen. 16,6 g (68%) farblose Blättchen, Schmp.: 153 °C (aus Äthanol).

	$C_8H_{12}N_4O_3S$ (244,2)					
Ber.:	C	39,34	H	4,95	N	22,94 S 13,20
Gef.:	C	39,51	H	5,31	N	23,03 S 13,12%

*Ringschluß des Produktes zu 9c.* Eine Lösung von 13,9 g (57 mMol) **3c** in 110 ml, höchstens minimale Mengen Äthanol enthaltendem trockenem Essigester wurde unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur mit 1,4 g (61 mg-Atom) fein zerschnittenem Natriummetall versetzt und 3 Stdn. energisch gerührt, wobei das Natrium allmählich in Lösung ging und ein dicker Brei entstand. Am nächsten Morgen wurde mit weiteren 40 ml Essigester versetzt und das Gemisch anfangs 3 Stdn. unter, und anschließend noch 5 Stdn. ohne Rühren auf dem Dampfbade erwärmt.

Nach dem Abjagen des Lösungsmittels wurde der pulverförmige Rückstand mit 20 ml Wasser verrieben und das Gemisch mit *n*/1 Salzsäure bis pH = 4–4,5 angesäuert. Aus der Suspension wurde langsam ein gelbes kristallines Produkt abgeschieden. Ausbeute 8,2 g (72%) 3-Methyl-7,8-dihydro-4*H*-(*H*-[1,2,4]triazino[3,4-*b*][1,3,4]thiadiazindion-(4,6) (**9c**), Schmp.: 212–213 °C (aus Äthanol).



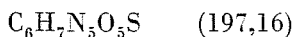
Ber.:	C	36,37	H	3,05	S	16,15
Gef.:	C	36,21	H	2,86	S	16,29%

*Methylierung.* Eine Lösung von 1,5 g (7,5 mMol) **9c** in 10 ml trockenem Dioxan wurde mit äther. Diazomethanlösung versetzt, bis nach Zugabe der letzten Portion des Reagens keine N<sub>2</sub>-Entwicklung mehr erfolgte. Anschließend wurde i. Vak. zur Trockene verdampft, der Rückstand mit etwa 10 ml Äthanol aufgeköcht und nach dem Erkalten abgesaugt. 1,40 g (87%) **9d**, farblose Kristalle, Schmp.: 217–218 °C (aus Äthanol).



Ber.:	C	39,63	H	3,80	N	26,41	S	15,08
Gef.:	C	39,83	H	3,51	N	26,66	S	14,98%

*4-Amino-3-(cyanmethylmercapto)-6-methyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazinon-(5)* (**3d**). Ein Gemisch von 11,0 g (69,5 mMol) **1b**, 9,6 g (69 mMol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 25 ml Wasser wurde unter Rühren tropfenweise mit 5,6 g (74 mMol) Chloracetonitril versetzt; anschließend wurde noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Ungeachtet der hierbei erfolgten Kristallabscheidung erwärmte man hernach das Reaktionsgemisch auf 80 °C, wobei unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung ein dicker Brei entstand, der nach dem Erkalten abgesaugt wurde. 11,7 g (85%) farblose Kristalle, Schmp.: 193 °C (aus wäßr. Methanol).



Ber.:	C	36,55	H	3,58	S	16,25
Gef.:	C	36,80	H	3,75	S	16,31%

Analog, jedoch in 60 proz. Alkohol als Lösungsmittel wurde das 6-(2-Hydroxy-äthyl)-analoge (**3f**) vorstehender Verbindung in 74 proz. Ausbeute gewonnen. Schmp.: 166 °C (aus wäbr. Äthanol).

	$C_7H_9N_3O_2S$				(227,18)
Ber.:	C	37,01	H	3,99	S 14,08
Gef.:	C	37,00	H	4,00	S 13,98%

*Reaktion von 3d mit Äthanol. Salzsäure.* Eine Lösung von 1,0 g (5,1 mMol) **3d** in 15 ml trockenem Äthanol wurde mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und über Nacht beiseite gestellt. Ungeachtet der hierbei gebildeten plättchenförmigen Kristalle wurde am nächsten Morgen 3 Stdn unter Rückfluß erhitzt und die erhaltene hellgelbe Lösung i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand (1,35 g) wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit  $NaHCO_3$  schwach alkalisiert (pH: 7,5) und der cremefarbene Niederschlag abgesaugt. 0,36 g (28%), farblose Kristalle, Schmp.: 181–182 °C (Zers.; aus wäbr. Methanol).

	$C_8H_{13}N_5O_2S$					(243,22)
Ber.:	C	39,51	H	5,39	N 28,79	S 13,15
Gef.:	C	39,23	H	5,44	N 28,70	S 13,17%

IR (KBr-Preßling):  $\nu N-H$ : 3250–2870  $cm^{-1}$  mit mehreren Teilmaxima;  $\nu S-H$ : 2560  $cm^{-1}$ ;  $\nu C=O$ : 1740  $cm^{-1}$ ,  $\nu C=N$ : 1620  $cm^{-1}$ .

*Reaktion der 3-Cyanmethylmercapto-Derivate 3d und 3f mit Schwefelwasserstoff.* a) In ein Gemisch von 5,0 g (25 mMol) **3d**, 7 ml Triäthylamin, 30 ml Äthanol und 15 ml mit Ammoniak in der Kälte gesättigtem Äthanol wurde 5 Stdn. ein schwacher Strom von  $H_2S$  geleitet. Am nächsten Morgen wurde das kristalline Produkt abgesaugt; eine weitere Fraktion konnte durch Einengen der Mutterlauge gewonnen werden. Gesamtausbeute: 3,1 g (77%) **Ib**, Schmp.: 187 °C, keine Schmp.-Depression mit authent. Produkt [4], Lit.—Schmp. [4]: 180 °C.

b) Ein Gemisch von 3,8 g (17 mMol) **3f**, je 10 ml Pyridin, trockenem Äthanol und Dimethylformamid wurde wie unter a) mit  $H_2S$  behandelt. Nach 2 Tagen wurde i. Vak. zur Trockene verdampft, der Rückstand mit 15 ml Äthanol und anschließend mit 15 ml Petroläther versetzt, und das graue Produkt abgesaugt. Eine weitere Fraktion konnte aus dem Trockenrückstand der Mutterlauge nach Zugabe von 5 ml n-Butanol gewonnen werden. Die vereinigten Rohprodukte wurden aus Wasser umkristallisiert. 2,65 g (84%) **Ic**, Schmp. und Mischschmp. mit authent. Produkt (s. w. o.): 156–157 °C.

7-Amino-4H-[1,3,4]thiadiazolo [2,3-c] [1,2,4]triazinone-(4) (**10**). a) Eine Lösung von 1,6 g (10 mMol) **1b** und 1,5 g (11 mMol)  $K_2CO_3$  in 20 ml Wasser wurde unter Rühren auf einmal mit 1,2 g (11 mMol) BrCN versetzt, wobei sofort eine ergiebige Kristallabscheidung einsetzte. Man rührte noch 1 Stde., saugte dann ab und wusch gründlich mit Wasser. 1,7 g (94%) **10a**, Schmp.: 294–296 °C (aus DMF).

	$C_5H_5N_3OS$ (183,1)					
Ber.:	C	32,79	H	2,75	N	38,25 S 17,48
Gef.:	C	32,80	H	2,73	N	37,77 S 17,61%

Perchlorat: durch Versetzen einer kochenden Lösung der Base in Eisessig mit 70 proz. Perchlorsäure. Das Produkt (71% Ausbeute) kristallisierte beim Erkalten des Filtrates. Schmp.: 274–275 °C (Zers.)

	$C_5H_6N_3OS \cdot ClO_4$ (283,5)			
Ber.:	N	24,74	S	11,31
Gef.:	N	24,48	S	11,68%

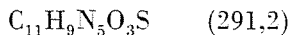
b) Analog erhielt man, ausgehend von **1c** das 3-(2-Hydroxyäthyl)-analoge **10b** in 84 proz. Ausbeute. Schmp.: 245–247 °C.

	$C_6H_7N_3O_2S$ (213,1)					
Ber.:	C	33,81	H	3,31	N	32,85 S 15,02
Gef.:	C	34,14	H	3,15	N	32,42 S 15,21%

4-Amino-3-(äthoxycarbonylmercapto)-6-methyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazinon-(5) (**3i**). Eine Lösung von 1,6 g (10 mMol) **1b** und 1,5 g (11 mMol)  $K_2CO_3$  in 15 ml Wasser wurde unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 1,2 g (11 mMol) frisch destilliertem Chlorameisensäureester versetzt, wobei die Temperatur 5 °C nicht überstieg (10 Min.). Man rührte unter Kühlung weitere 2 Stdn., saugte das Produkt ab und wusch gründlich mit Wasser. 1,95 g (85%) farblose Kristalle, Schmp.: 71–72 °C (aus Äthanol).

	$C_7H_{10}N_4O_3S$ (230,1)			
Ber.:	N	24,35	S	13,91
Gef.:	N	24,47	S	13,84%

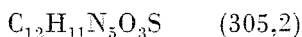
4-(p-Nitrobenzylidenamino)-3-thioxo-6-methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazinon-(5) (**12**). Eine Lösung von 1,6 g (10 mMol) **1b** und 1,5 g (10 mMol) p-Nitrobenzaldehyd in 20 ml trockenem Äthanol wurde 5 Stdn gekocht und das kristalline Produkt nach dem Erkalten abgesaugt. 2,1 g (71%) eines fast farblosen, gelbstichigen Pulvers, Schmp.: 185–186 °C (aus Äthanol).



Ber.:	C	45,36	H	3,12	N	24,03	S	11,01
Gef.:	C	45,29	H	3,21	N	23,67	S	11,10%

4-(*p*-Nitrobenzylidenamino)-3-methylmercapto-6-methyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazinon-(5) (14). a) Ein Gemisch von 2,9 g (10 mMol) **12**, 1,6 g (11 mMol) Methyljodid, 0,9 g (11 mMol) NaHCO<sub>3</sub>, 70 ml Aceton und 10 ml Wasser wurde unter Rühren 1 Stde. zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Kristalle abgesaugt. 2,1 g (69%), cremefarbenes Kristallpulver. Schmp. und Mischschmp. mit nach *b*) gewonnenem Produkt: 215–216 °C (aus Benzol). Auch die IR Spektren der beiden Produkte waren identisch.

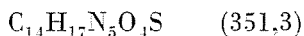
b) Ein Gemisch von 1,7 g (10 mMol) **3b** [4], 1,5 (10 mMol) *p*-Nitrobenzaldehyd, 0,2 g frisch entwässertem Natriumacetat, 20 ml trockenem Äthanol und 0,3 ml Eisessig wurde 2 Stdn. gekocht und das kristalline Produkt nach dem Erkalten abgesaugt. 2,3 g (75%), Schmp.: 215–216 °C (aus Benzol).



Ber.:	C	47,21	H	3,63	N	22,92	S	10,48
Gef.:	C	47,14	H	4,13	N	22,70	S	10,51%

Aus der benzolischen Mutterlauge konnten geringe Mengen einer bei 156–157 °C schmelzenden Substanz isoliert werden, welche durch Mischschmp.-Bestimmung mit **15** identifiziert werden konnte.

*S*-Methyl-*N*(1)-(*p*-nitrobenzyliden)-*N*(5)-(α-äthoxycarbonyläthyliden)-isothiocarbohydrazid (15). a) In einer aus 2,3 g (10 mg-Atom) Natriummetall und 25 ml trockenem Äthanol frisch bereiteten Natriummethylat-Lösung wurden 2,9 (10 mMol) **12** gelöst. Anschließend versetzte man mit 1,6 g (11 mMol) Methyljodid und kochte 10 Min. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. 2,7 g (78%) eines intensiv gelben Kristallpulvers. Schmp.: 156–157 °C (aus Äthanol).



Ber.:	C	47,86	H	4,88	N	19,95	S	9,11
Gef.:	C	47,61	H	4,70	N	20,02	S	9,28%

b) Eine Lösung von 3,1 g (10 mMol) **14** und 0,8 g (10 mMol) frisch entwässertem Natriumacetat in 30 ml Äthanol wurde 4 Stdn. gekocht, wobei die Farbe der Lösung allmählich von gelb in rot umschlug. Anschließend engte man i. Vak. ein, saugte ab und wusch mit 10 ml Wasser.

Ein Probe des Rohproduktes (3,1 g) wurde dünnschicht-chromatographisch analysiert (Sorptionsschicht: Kieselgel G, Merck; Schichtdicke: 250 μ; Vor-



bereitung der Platten: 15 Min. Trocknen an der Luft, anschließend 1 Stde. bei 110 °C, Aufbewahren über Silikagel, unmittelbar vor der Ausführung der Trennungen erneut 15 Min. bei 110 °C; Einwaage 2–3 µg, in Aceton; Trennstrecke 10 cm; Fließmittel: Benzol-Äthanol, 20 : 1; Sprühreagens: Dragendorffs Lösung, sauer [10]) und erwies sich als ein Gemisch der Ausgangsverbindung **14** und von **15**. Durch kurzes Aufkochen des Rohproduktes in Benzol, 2stdig. Stehenlassen des Gemisches und Absaugen konnten 2,1 g noch nicht ganz reines **14** gewonnen werden; erneutes Umkristallisieren aus Benzol ergab 1,8 g (58%) reines **14**, Schmp.: 215–216 °C.

Der Trockenrückstand der vereinigten benzolischen Mutterlaugen erwies sich nach einmaliger Umkristallisation aus Äthanol als reines **15**, Schmp.: 156–157 °C; 0,7 g (20%).

Für die Ausführung der Mikroanalysen danken die Autoren Fräulein K. Ófalvi, Frau S. Viszt-Simon und Frau I. Zauer-Csüllög. UV und IR Spektren wurden von Dr. L. Láng und M. Vörös bzw. Dr. P. Sohár und Frau M. Szirányi-Kiss aufgenommen, wofür die Autoren ebenfalls ihren Dank aussprechen möchten. Endlich danken sie der Firma »Egyesült Gyógyszerés Tápszergyár« (Ungarische Pharmazeutische und Nahrungsmittelwerke) Budapest für finanzielle Unterstützung.

### Zusammenfassung

Es wurde der Verlauf der Reaktion von 4-Amino-3-thioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazinonen-(5) (**1**) mit  $\alpha$ -Halogen-oxoverbindungen, Chloressigsäure-Derivaten, Bromcyan, Chlorameisensäureester und p-Nitrobenzaldehyd untersucht und hierdurch Synthesemethoden für neue 4H-[1.3.4]Thiadiazolo [2.3-c][1.2.4]triazinone-(4) (**10**) sowie Derivate (**5,9**) des bislang gänzlich unbekanntes [1.2.4] Triazino [3.4-b][1.3.4] thiadiazin-Ringsystems eröffnet.

### Literatur

- DOLESCHALL, G., HORNYÁK, GY., LÁNG, L., LEMPert, K. und ZAUER, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. im Druck.
- DORNOW, A. und MARX, P.: Chem. Ber. **97**, 2640 (1964).
- NYITRAI, J., BÉKÁSSY, S. und LEMPert, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **53**, 311 (1967).  
Dort auch Hinweise auf die frühere Literatur.
- DORNOW, A., MENZEL, H. und MARX, P.: Chem. Ber. **97**, 2173 (1964).
- DOLESCHALL, G. und LEMPert, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **53**, 397 (1967).
- HALL, R. H.: J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1145 (1958).
- SNYDEN, H. R. et al.: J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2082 (1942).
- PLIENINGER, H.: Chem. Ber. **83**, 271 (1950).
- BURGER, A. et al.: J. Org. Chem. **12**, 346 (1947).
- WALDI, D.: in Dünnschichtchromatographie (Herausgeber: E. Stahl), Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962, S. 511.

Dr. Károly ZAUER  
 Dr. József PUSKÁS  
 Dr. József NYITRAI  
 Dr. Gyula HORNYÁK  
 Dr. András WOLFNER  
 Dr. Gábor DOLESCHALL  
 Prof. Károly LEMPert

Budapest, XI., Gellért tér 4, Ungarn