

Hans Reimlinger

1.5-Dipolare Cyclisierungen, I

Begriffsbestimmung und Beiträge zur Imidazid/Tetrazol-Tautomerie

Aus Union Carbide European Research Associates, B-1180 Brüssel

(Eingegangen am 13. November 1969)

■
Mit dem Konzept der 1.5-Dipolaren Cyclisierung wird ein allgemein anwendbares Aufbauprinzip von Heterocyclen vorgestellt, von dem bereits viele Beispiele in der Literatur beschrieben sind. Dieser Cyclisierung können Verbindungen unterliegen, die sich von 1.3-Dipolen durch Konjugation mit verschiedenen Doppelbindungssystemen ableiten und *formal* als 1.5-Dipole bezeichnet werden. Eine Cyclisierung von 1.5-Dipolen mit Bindungskumulation, wie sie etwa durch Konjugation eines 1.3-Dipols mit einer Dreifachbindung entstehen kann, wird durch die Spannung des zu erwartenden Fünfrings mit Allenbindungen verhindert. Die 1.5-Dipolare Cyclisierung bzw. Ringöffnung sind in die Reihe der electrocyclicen Prozesse einzuordnen, die den Orbitalsymmetrie-Regeln unterliegen. — Neue Beispiele betreffen die Gleichgewichtslage bei der Imidazid/Tetrazol-Tautomerie.

1,5-Dipolar Cyclizations, I

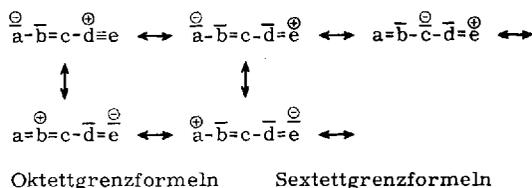
Definition and Contributions to the Imidazide/Tetrazole Tautomerism

The concept of 1,5-dipolar cyclization gives rise to a general method for the synthesis of heterocycles of which many examples have already been published. Compounds undergoing such cyclizations are called 1,5-dipols and derive from 1,3-dipols by conjugation with different double bond systems. Cyclization of 1,3-dipols conjugated with a triple bond is prohibited by the strain of the expected five-membered rings with allene bonds. 1,5-dipolar cyclizations fall into the class of electrocyclic processes which obey the rules of orbital symmetry. — New examples concerning equilibria in the imidazide/tetrazole tautomerism are given.

Schema der 1.5-Dipolaren Cyclisierung

■
Als 1.5-Dipole seien 1.3-Dipole mit interner Oktettstabilisierung¹⁾ definiert, die mit einem ungesättigten Substituenten konjugiert sind. Nur solche Verbindungen gehören dazu, in denen das ungesättigte Strukturelement, das zur Verlängerung des 1.3-Dipols dient, die Ladung in einer Oktettgrenzformel ohne Bindungskumulation übernehmen kann. Im Grundzustand besitzt der 1.3-Dipol kein positives bzw. negatives Ende; die Formalladungen der Grenzformeln des 1.5-Dipols sind vertauschbar. Z. B.:

¹⁾ Zur Klassifizierung der 1.3-Dipole s. R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963).

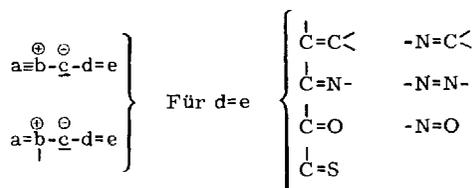


Die nur mit unbedeutendem Gewicht an der Elektronenverteilung des Grundzustandes beteiligten Sextettstrukturen symbolisieren lediglich die Neigung zur Cyclisierung. Durch 1.5-Dipolare Cyclisierung entsteht ein 5-gliedriger Ring. Auch die Umkehrreaktion, die Ringöffnung zum 1.5-Dipol, tritt auf.



Von 1.3-Dipolen $\begin{array}{c} \oplus \\ \text{a} \end{array} = \begin{array}{c} \ominus \\ \text{b} \end{array} - \begin{array}{c} \ominus \\ \text{c} \end{array}$ mit Doppelbindung und interner Oktettstabilisierung¹⁾ erweisen sich die Nitril-Ylide, die Nitrilimine, die Diazoalkane und die Azide als theoretisch „brauchbare Konjugationspartner“; von den 1.3-Dipolen ohne Doppelbindung $\begin{array}{c} \oplus \\ \text{a} \end{array} - \begin{array}{c} \ominus \\ \text{b} \end{array} - \begin{array}{c} \ominus \\ \text{c} \end{array}$, jedoch mit interner Oktettstabilisierung, sind es die Azomethin-Ylide, die Azomethinimine, die Nitrone, die Azimine, die Azoxyverbindungen, die Carbonyl-Ylide, die Carbonylimine, die Carbonyloxide, die Nitrosimine sowie die Nitrosoxide.

Unter Berücksichtigung von sieben Konjugationsmöglichkeiten und einseitiger Verlängerung des 1.3-Dipols resultieren 98 theoretisch mögliche 1.5-Dipole.



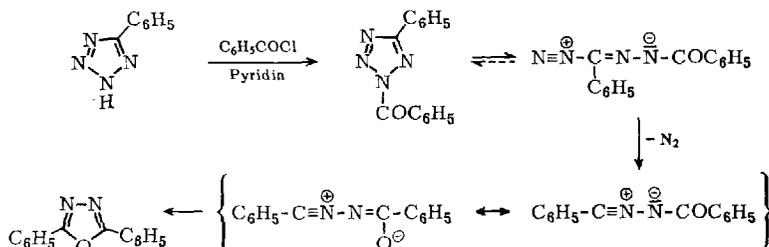
Die Konjugation eines 1.3-Dipols mit der Dreifachbindung führt nicht zu stabilen Ringsystemen, da Fünfringe mit Allenbindung nicht existieren.

Zahlreiche Beispiele 1.5-Dipolarer Cyclisierungen ließen sich aufführen. Nach der *Huisgen*-schen Klassifizierung²⁾ sind sie als intramolekulare Cycloadditionen zum Fünfring unter Bildung *einer* neuen σ -Bindung³⁾ einzuordnen. Das Spektrum der Reaktivität der 1.5-Dipole erstreckt sich von den äußerst reaktiven, nur in situ darstellbaren Typen über solche, die bei Raumtemperatur nur langsam cyclisieren, wie z. B. Vinyl diazoalkane, bis hin zu den Carbonylaziden, die der Cyclisierung überhaupt nicht zugänglich sind oder umgekehrt durch 1.5-Dipolare Ringöffnung entstehen.

²⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **80**, 329 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 321 (1968).

³⁾ Um Mißverständnisse zu vermeiden, schlagen wir jedoch vor, *intramolekulare* Ringschlüsse als „Cyclisierungen“ und *intermolekulare* Ringschlüsse als „Cycloadditionen“ zu bezeichnen. Beispiel: „1.5-Dipolare Cyclisierung“ und „1.5-Dipolare Cycloaddition“.

Beispiele von 1.5-Dipolarer Cyclisierung mit vorangehender Ringöffnung wurden in neuerer Zeit von *Huisgen*⁴⁾ aufgezeigt. Die planmäßige Anwendung des Prinzips der „Freigabe mesomerer Substituenteneffekte“ im Zuge der Aufspaltung des Ringes zum 1.5-Dipol führte zu neuen Synthesen heteroaromatischer Fünfringe, z. B. der Überführung von 5-Phenyl-tetrazol in das 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxadiazol⁵⁾:

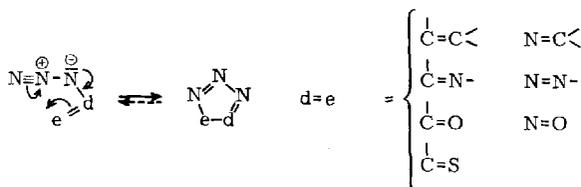


Der hier auftretende 1.5-Dipol ist ein nicht isolierbares Carbonylnitrilimin.

Konjugierte Azide sind die bestuntersuchten 1.5-Dipole. In der vorliegenden Mitteilung werden die im Laufe unserer Untersuchungen über kondensierte Pyridine, Isochinoline und Pyrimidone⁶⁾ beobachteten 1.5-Dipolaren Cyclisierungen von Imidaziden besprochen.

Beiträge zur Imidazid-Tautomerie

Von 1.5-Dipolaren Cyclisierungen konjugierter Azide sind mit Ausnahme der Azidimide⁷⁾ sämtliche theoretisch möglichen Typen (s. unten) beschrieben⁸⁾.



Die von *Thiele*⁹⁾ bereits im letzten Jahrhundert beobachtete Imidazid-Tautomerie war Ausgangspunkt für zahlreiche weitere Untersuchungen^{10a,b)}.

4) Zusammenfassung: *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **72**, 359 (1960).

5) *R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm und J. H. Markgraf*, *Chem. Ber.* **93**, 2106 (1960).

6) Über diese Untersuchungen wird demnächst berichtet. — Vgl. *Chem. Ber.* **103**, 1960 (1970).

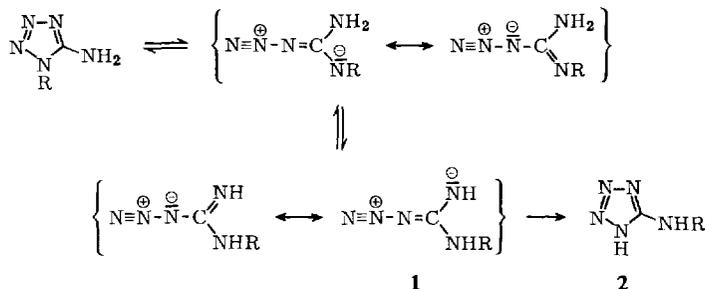
7) Zur Namengebung: Bei Imidaziden bzw. Azidinen erfolgt Bindung zum 1.3-Dipol am C-Atom, bei den Azidimiden am N-Atom des Imids. *F. L. Scott, A. Koczarski und J. Reilly* (*Nature* [London] **170**, 922 (1952)) nennen Verbindungen vom Typ $N_3 - C=N - Azidine$. In Anlehnung daran bezeichnete *Balli* die von ihm dargestellten stabilen Salze allgemein als Azidiniumsalze (*H. Balli und F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem.* **647**, 1, 11 (1961); s. a. *A. Schmidt*, *Chem. Ber.* **100**, 3319 (1967)).

8) Eine zusammenfassende Betrachtung wird an anderer Stelle folgen.

9) *J. Thiele*, *Liebigs Ann. Chem.* **270**, 1, 54 (1892).

10) 10a) *R. A. Henry, W. G. Finnegan und E. Lieber*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 88 (1954);

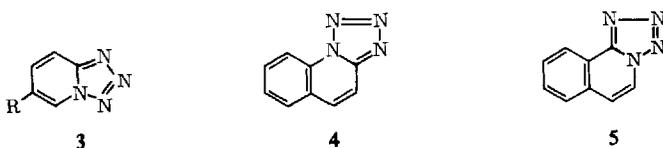
10b) *C. Temple, jr. und J. A. Montgomery*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2946 (1964); *J. org. Chemistry* **30**, 826 (1965); *C. Temple, jr., W. C. Coburn, jr., M. C. Thorpe und J. A. Montgomery*, ebenda **30**, 2395 (1965); *C. Temple, jr., R. L. McKee und J. A. Montgomery*, ebenda **30**, 829 (1965); *G. A. Reynolds, J. A. Van Allan und F. J. Tinker*, ebenda **24**, 1205 (1959).



Die wertvollen kinetischen Studien von *Finnegan et al.*^{10a)} gestatten einen tieferen Einblick in den Chemismus dieser Cyclisierung. Das Guanylazid (**1**, R = H) cyclisiert zum energieärmeren (die Differenz der Verbrennungswärmen der Nitate beträgt 11 kcal¹¹⁾ 5-Amino-tetrazol (**2**, R = H) unter Überwindung einer Aktivierungsschwelle von 17,8 kcal¹²⁾.

Für die Isomerisierung von 5-Amino-1-aryl-tetrazolen zu 5-Arylamino-tetrazolen wurde eine lineare Beziehung zwischen $\lg k$ und den *Hammettschen* σ -Werten der *p*-Substituenten im Phenylkern aufgefunden¹²⁾. Die Zunahme von k mit der Elektronegativität des Substituenten darf nicht zum Trugschluß verleiten, im Übergangszustand der Ringöffnung bzw. Cyclisierung an den Enden des 1.5-Dipols diskrete Ladungsschwerpunkte zu vermuten, also einen ladungsfixierten 1.5-Dipol anzunehmen. In Wirklichkeit unterliegt die 1.5-Dipolare Cyclisierung als electrocyclischer Prozeß den Orbitalsymmetrie-Regeln.

Art und Stellung der Substituenten am 1.5-Dipol bestimmen die thermische Stabilität seines Cyclisierungsproduktes. Während sämtliche „linearen“ Imidazide, mit Ausnahme der Azid-oxime¹³⁾, unter 1.5-Dipolarer Cyclisierung in die Tetrazole übergehen, erfährt die Imidazid-Struktur durch Einbeziehung der CN-Doppelbindung in einen aromatischen Ring stark elektronenanziehender Heterocyclen eine Stabilisierung. Daher sind Cyanurtriazid und ähnliche Verbindungen nur in der ringoffenen Form bekannt¹⁴⁾.



Tetrazolo[1.5-*a*]pyridin¹⁵⁾ (**3**, R = H), Tetrazolo[1.5-*a*]chinolin¹⁶⁾ (**4**) und das von uns analog aus 1-Hydrazino-isochinolin und salpetriger Säure dargestellte Tetrazolo[5.1-*a*]isochinolin (**5**) liegen nur in der ringgeschlossenen Form vor. Im Nitroderivat von **3** (R = NO₂) ist die Imidazid-Struktur so stark stabilisiert, daß es bei Raumtemperatur in Chloroformlösung als offener „1.5-Dipol“ vorliegt¹⁷⁾.

¹¹⁾ *W. S. McEwan* und *M. W. Rigg*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4725 (1951).

¹²⁾ *R. A. Henry*, *W. G. Finnegan* und *E. Lieber*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2264 (1955).

¹³⁾ *F. Eloy*, *J. org. Chemistry* **26**, 952 (1961).

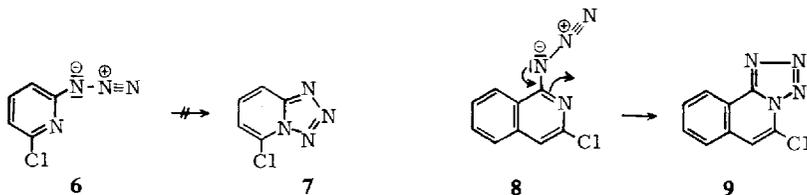
¹⁴⁾ Vgl. Übersicht bei *J. H. Boyer* und *F. C. Canter*, *Chem. Reviews* **54**, 23 (1954).

¹⁵⁾ *R. G. Fargher* und *R. Furness*, *J. chem. Soc. [London]* **107**, 688 (1915).

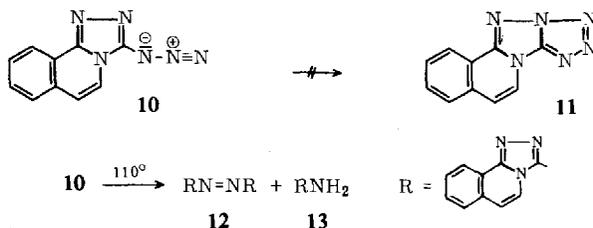
¹⁶⁾ *W. Marckwald* und *E. Meyer*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **33**, 1885 (1900).

¹⁷⁾ *J. H. Boyer* und *E. J. Miller*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4671 (1959).

Einen ähnlichen Substituenteneffekt beobachteten wir im Falle des 2-Azido-pyridins. Ein Chloratom in α -Stellung zum Ringstickstoff bewirkt eine Stabilisierung des Azido-Isomeren **6**, eine 1.5-Dipolare Cyclisierung zu **7** findet nicht statt. Dagegen ist 3-Chlor-1-azido-isochinolin (**8**) — bereitet aus 3-Chlor-1-hydrazino-isochinolin⁶⁾ — nicht isolierbar, sondern cyclisiert sofort zum 5-Chlor-tetrazolo[5,1-*a*]isochinolin (**9**). Hier kann der im Vergleich zum Pyridinderivat geringere Verlust an Mesomerieenergie im Pyridinteil des Isochinolins durch den Gewinn neuer Bindungsenergie noch überkompensiert werden.



Die 1.5-Dipolare Cyclisierung des 3-Azido-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolins (**10**) — dargestellt aus 3-Hydrazino-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolin⁶⁾ — zu **11** läßt sich auch thermisch nicht erzwingen. Beim Erhitzen in Aceton im Autoklaven auf 110° erfolgt Stickstoffabspaltung unter Bildung von 72% rotem 3,3'-Azo-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolin (**12**) und 8% 3-Amino-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolin (**13**)⁶⁾. Letzteres wurde durch Vergleich mit einem auf unabhängigem Wege synthetisierten Produkt⁶⁾ identifiziert.

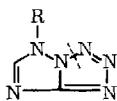


Wie die Erfahrung lehrt, scheint eine geringe Tendenz zur Bildung eines Triazoloisochinolins mit ankondensiertem Fünfring zu bestehen. Sämtlichen Versuchen, ausgehend von 3-Amino- oder 3-Hydrazino-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolin einen Fünfring anzukondensieren, war kein Erfolg beschieden⁶⁾. Bislang waren Cyclokondensationen der 3-Amino- bzw. 3-Hydrazino-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinoline nur erfolgreich, wenn sie zum Sechsring führten⁶⁾.

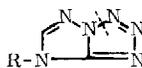
Von den insgesamt sechs theoretisch möglichen *s*-Triazolo[2,3-*d*]- (**14**, **15** und **16**) und -[4,3-*d*]tetrazolen (**17**, **18** und **19**) sind bislang nur Derivate von **19** bekannt¹⁸⁾.

Die Betrachtung der Aufspaltungsmöglichkeiten der Systeme **14**–**19** zu konjugierten Aziden oder anderen 1.5-Dipolen offenbart, daß nicht nur für **19**, sondern auch für das noch unbekannte **16** ($R \neq H$) eine bedeutend höhere Stabilität zu erwarten ist als für die übrigen Isomeren.

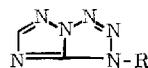
¹⁸⁾ F. L. Scott, R. N. Butler und D. A. Cronin, *Angew. Chem.* **77**, 963 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 950 (1965); F. L. Scott und R. N. Butler, *J. chem. Soc. [London]* **C** **1966**, 1202, 1329; ebenda **1967**, 239.



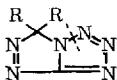
14



15



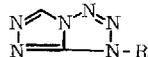
16



17

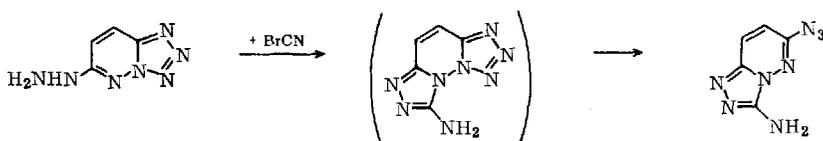


18

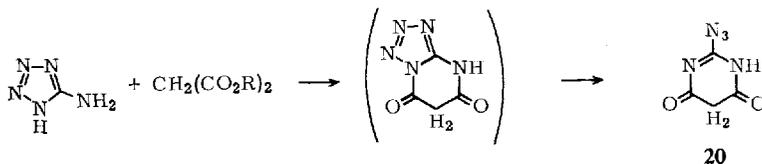


19

Bislang führte die durch Thermolyse oder Substitution erzielte Spaltung heterocyclischer Fünfringe zu 1.5-Dipolen entweder zu einem Gleichgewichtsgemisch⁹⁾ oder bei Konkurrenz zweier oder mehrerer 1.5-Dipole zum stabileren Ringsystem⁴⁾. Wir versuchten, einen Tetrazolring durch eine Kondensationsreaktion zum „stabileren“ 1.5-Dipol zu öffnen. Während unserer Untersuchungen wurde über eine solche Ringöffnung berichtet¹⁹⁾: Beim Versuch der Cyclokondensation von 6-Hydrazino-tetrazolo[1.5-*b*]pyridazin mit Bromcyan wurde die gleichzeitige Öffnung des Tetrazolringes zum 1.5-Dipol unter relativ milden Bedingungen (nach einigen Minuten in heißem Äthanol) beobachtet.



Die Kondensation von 5-Amino-tetrazol mit Malonsäureester vollzieht sich bei 180° in 10 Min. Wir isolierten aus dem Reaktionsgemisch 12% 2-Azido-4,6-dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin (**20**). Für dessen Charakterisierung eignet sich besonders das IR-Spektrum (starke Azid-Bande bei 2165/cm im KBr-Preßling, 2180/cm in Trifluoressigsäure und Abwesenheit von Tetrazol-Absorptionen). **20** ist nur in Trifluoressigsäure löslich.



Herrn Prof. Dr. R. Huisgen danke ich für wertvolle Diskussionen bezüglich der Begriffsbestimmung des 1.5-Dipols und dem Charakter 1.5-Dipolarer Cyclisierung.

¹⁹⁾ A. Kovacic, B. Stanovnik und M. Tisler J. heterocycl. Chem. 5, 351 (1968).

Beschreibung der Versuche²⁰⁾

(Mitbearbeitet von *W. Lingier, F. Billiau* und *M. A. Peiren*)

Tetrazolo[5.1-a]isochinolin (**5**): Zur Lösung von 5.70 g (0.036 Mol) *1-Hydrazino-isochinolin*²¹⁾ in 50 ccm 50proz. *Essigsäure* tropfte man bei 0° eine Lösung von 2.7 g (0.04 Mol) *Natriumnitrit* in 2.5 ccm Wasser unter Rühren während 30 Min. Nach einigen Min. entstand ein Niederschlag. Nach der Zugabe des Natriumnitrits wurde die Suspension noch 1 Stde. bei 3° gerührt. Man filtrierte ab und kristallisierte aus Äthanol/Wasser unter Zugabe von Norit® um. 4.0 g (65%) farblose Kriställchen; Schmp. 140–142°.

$C_9H_6N_4$ (170.2) Ber. C 63.53 H 3.56 N 32.92 Gef. C 63.41 H 3.51 N 33.33

Darstellung von 6-Chlor-2-azido-pyridin (**6**)

a) *6-Chlor-2-hydrazino-pyridin*: 5.0 g (0.034 Mol) *2,6-Dichlor-pyridin*²²⁾ und 8 ccm (0.15 Mol) *Hydrazinhydrat* (95proz.) in 12 ccm Methanol wurden unter Stickstoff 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man die Kristalle ab. Aus Wasser 3.1 g (64%) farblose Kriställchen; Schmp. 118°.

$C_5H_6ClN_3$ (143.6) Ber. C 41.82 H 4.21 N 29.26 Gef. C 42.01 H 4.29 N 29.27

b) **6**: Wie bei **5** wurden aus 10.0 g (0.07 Mol) *6-Chlor-2-hydrazino-pyridin* und 5.3 g (0.077 Mol) *Natriumnitrit* 7.0 g (65%) **6** erhalten. Farblose Kriställchen; Zers.-P. 120°.

IR (KBr): 2140/cm (N_3); in $CHCl_3$: 2150/cm (N_3).

$C_5H_3ClN_4$ (154.5) Ber. C 38.84 H 1.95 N 36.24 Gef. C 38.85 H 2.55 N 35.32

5-Chlor-tetrazolo[5.1-a]isochinolin (**9**): Wie bei **5** wurden aus 7.6 g (0.038 Mol) *3-Chlor-1-hydrazino-isochinolin*⁶⁾ und 3.0 g (0.043 Mol) *Natriumnitrit* 5.6 g (70%) **9** erhalten. Farblose Kriställchen; Schmp. 211° (unter Sublimation) (Äthanol + Norit®).

$C_9H_5ClN_4$ (204.6) Ber. C 52.83 H 2.46 N 27.39 Gef. C 52.92 H 2.39 N 27.93

Darstellung von 3-Azido-s-triazolo[3.4-a]isochinolin (**10**)

a) *3-Brom-s-triazolo[3.4-a]isochinolin*

α) Zu 20.0 g (0.112 Mol) *s-Triazolo[3.4-a]isochinolin*²³⁾ in 700 ccm Methanol tropfte man langsam während 90 Min. 110 ccm (2.2 Mol) *Brom*. Dabei entstand ein Niederschlag, der sich nach 2 Stdn. wieder löste. Nach 16 Stdn. Rühren bei Raumtemp. wurde das Solvens mit überschüssigem Brom i. Vak. abdestilliert. Zum Rückstand gab man 220 ccm gesättigte Natriumsulfit-Lösung und filtrierte das unlösliche Rohprodukt ab: 16.5 g (56%) farblose Kriställchen; Schmp. 188–189° (Methanol).

$C_{10}H_6BrN_3$ (248.1) Ber. C 48.41 H 2.44 N 16.94 Gef. C 48.52 H 2.49 N 16.75

β) Zu 4.5 g (0.025 Mol) *s-Triazolo[3.4-a]isochinolin*²³⁾ in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran tropfte man bei –70° während 30 Min. 12.8 ccm einer 2.5*n* *Butyllithium*-Lösung (0.032 Mol) in Hexan, wobei sich die Lösung rot färbte. Nach 3 Stdn. Stehenlassen bei –70° tropfte man

²⁰⁾ Die Elementaranalysen wurden von Herrn *F. E. Goes* in unserem Institut nach der Ultramikro-Schnellmethode von *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961), durchgeführt. Schmp. sind nicht korrigiert.

²¹⁾ *J. Hoste* und *J. Gillis*, Meded. Kon. vlaamse Akad. Wetensch., Lettoren schone Kunsten, Belgie, Kl. Wetensch. **13**, 3 (1951), C. A. **46**, 5474 (1952).

²²⁾ *M. Hamana* und *M. Yamazaki*, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugaku Zasshi] **81**, 574 (1961), C. A. **55**, 24743 (1961).

²³⁾ *Geigy, Chem. Corp.* (Erf. *J. E. Francis*); Amer. Pat. 3354164 (1967), C. A. **69**, 36124 (1968).

1.6 ccm (0.032 Mol) *Brom* zu und erwärmte 1 Stde. auf Raumtemp. Nach 15 Stdn. wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. 4.2 g (64%); Schmp. 188–189°.

b) *3-Hydrazino-s-triazolo[3.4-a]isochinolin*: 1.5 g (0.006 Mol) *3-Brom-s-triazolo[3.4-a]isochinolin* und 50 ccm (1.00 Mol) *Hydrazinhydrat* (95proz.) wurden unter Stickstoff 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Kristalle abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. 1.0 g (83%) farblose Nadelchen; Schmp. 204–207° (Zers.).

$C_{10}H_9N_5$ (199.2) Ber. C 60.29 H 4.55 N 35.16 Gef. C 59.95 H 4.46 N 35.38

c) **10**: Wie bei **6** aus 3.0 g (0.015 Mol) *3-Hydrazino-s-triazolo[3.4-a]isochinolin* und 1.1 g *Natriumnitrit*; Ausb. 2.0 g (63%); Zers.-P. 176°. — IR (KBr): 2145/cm (N_3); in $CHCl_3$: 2155/cm (N_3).

$C_{10}H_6N_6$ (210.1) Ber. C 57.14 H 2.88 N 39.99 Gef. C 57.20 H 3.02 N 40.11

Thermolyse von 10 zu 3.3'-Azo-s-triazolo[3.4-a]isochinolin (12): 9.60 g (0.046 Mol) **10** in 100 ccm Aceton wurden im Autoklaven 8 Stdn. auf 110° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert und bei 1 Torr fraktioniert sublimiert.

1. Fraktion: 0.67 g (8%) *3-Amino-s-triazolo[3.4-a]isochinolin (13)*; Schmp. 277–280° (Misch-Schmp. 277–290°).

2. Fraktion: 6.10 g (72%) **12**; rotes Pulver, unlöslich im organischen Solvens, Schmp. > 360°.

$C_{20}H_{12}N_8$ (364.4) Ber. C 65.92 H 3.32 N 30.76 Gef. C 65.50 H 3.74 N 30.43

2-Azido-4.6-dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin (20): 8.5 g (0.1 Mol) *5-Amino-tetrazol* und 30 g (0.19 Mol) *Malonsäure-diäthylester* wurden ohne Solvens auf 180° erhitzt. Bei 170° begann *Äthanol* abzudestillieren. Nach 10 Min. wurde abgekühlt, filtriert und der Rückstand mit Methanol gewaschen. 2.0 g (12%) rote Kriställchen, unlöslich im organischen Solvens, außer in Trifluoressigsäure. Zers.-P. 250° (explosiv). — IR (KBr): 2165/cm (N_3); in CF_3CO_2H : 2180/cm (N_3).

$C_4H_3N_5O_2$ (153.1) Ber. C 31.38 H 1.98 N 45.75 Gef. C 31.03 H 2.47 N 44.27

[426/69]