

Hans Reimlinger, Jan J. M. Vandewalle und Willy R. F. Lingier

Synthesen und Eigenschaften *N*-acylierter kondensierter 3-Oxo-2,3-dihydro-*s*-triazole und der isomeren 2-Oxo-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazole

Aus der Union Carbide European Research Associates, Brüssel 18, Belgien

(Eingegangen am 15. Dezember 1969)

Aus cyclischen Amidrazonen, die sich vom Pyridin oder Isochinolin ableiten, erhält man durch Acylierung und nachfolgende Reaktion mit Phosgen 2-Oxo-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazole (5, 7). Bei umgekehrter Reaktionsfolge entstehen die isomeren *N*-acylierten kondensierten 3-Oxo-2,3-dihydro-*s*-triazole (3, 8). Diese (z. B. 12) entstehen auch aus Phosgen und solchen cyclischen *N*-Acyl-amidrazonen (11), die sich nicht von einem Heteroaromaten ableiten. Beide Ringsysteme sind thermostabil.

Synthesis and Properties of *N*-Acylated Condensed 3-Oxo-2,3-dihydro-*s*-triazoles and the Isomeric 2-Oxo-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazoles

Acylation of cyclic amidrazones deriving from pyridine or isoquinoline and subsequent reaction with phosgene leads to the formation of 2-oxo-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazoles (5, 7). The inverse reaction sequence yields the isomeric *N*-acylated condensed 3-oxo-2,3-dihydro-*s*-triazoles (3, 8). These (12) are also formed by the reaction of phosgene with such cyclic *N*-acylamidrazones (11) which do not derive from an aromatic heterocycle. Both ring systems are thermostable.

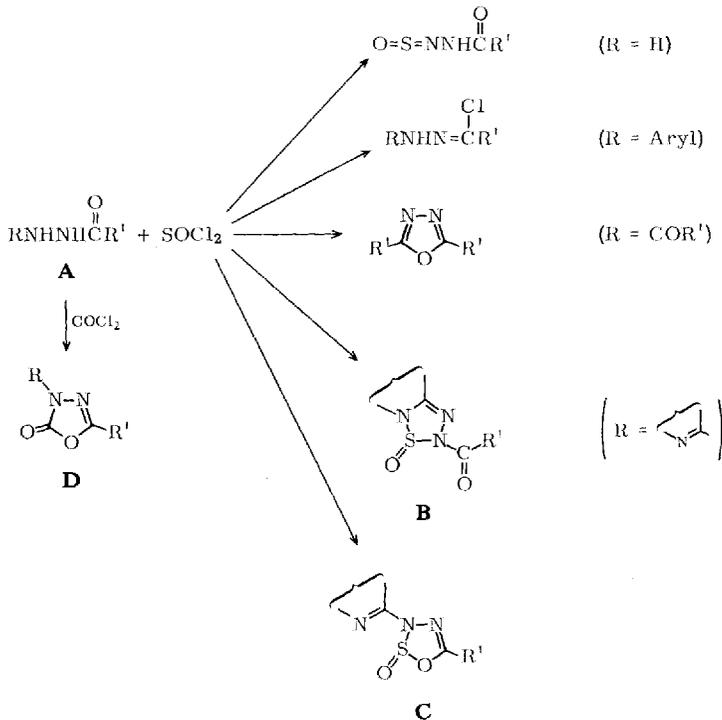
Acylhydrazin-Derivate der allgemeinen Formel A reagieren, abhängig vom Substituenten R, mit Thionylchlorid auf verschiedene Weise. Mit R = H entstehen die Sulfinylhydrazide¹⁾, mit R = Aryl die entsprechenden Hydrazidchloride²⁾. Dibenzoylhydrazin (R' = C₆H₅; R = COC₆H₅) reagiert mit Thionylchlorid unter Bildung von 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol³⁾ und im Falle der cyclischen *N*-Acyl-amidrazone werden die kondensierten 2,5-Dihydro-1,2,3,5-thiatriazol-*S*-oxide²⁾ (B) oder die entsprechenden 3*H*-1,2,3,4-Oxathiadiazol-*S*-oxide²⁾ (C) gebildet.

¹⁾ D. Klamann, U. Krämer und P. Weyerstahl, Chem. Ber. 95, 2694 (1962); P. Hope und L. A. Wiles, J. chem. Soc. [London] 1965, 5386; ebenda 1966, 283.

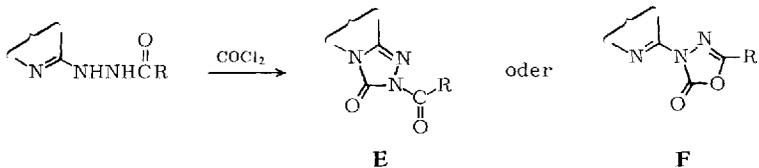
²⁾ H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle, G. S. D. King, W. R. F. Lingier und R. Merényi, Chem. Ber. 103, 1918 (1970).

³⁾ J. C. Thurman, Chem. and Ind. 1964, 752.

Mit Phosgen und **A** wurden bislang unabhängig vom Substituenten am Stickstoff des Acylhydrazins ausschließlich 2-Oxo-2.3-dihydro-1.3.4-oxadiazole (**D**) erhalten.



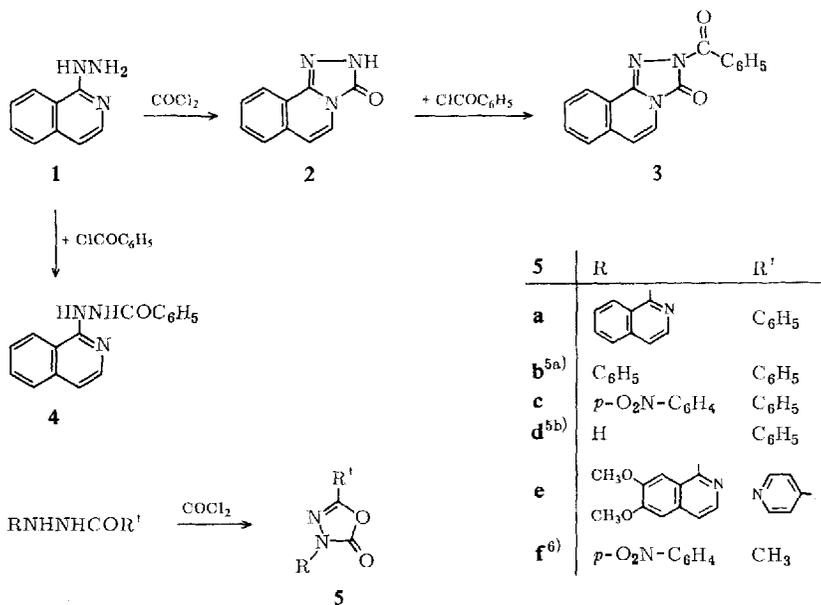
Während **B** thermostabil ist, gehen Oxathiadiazol-S-oxide vom Typ **C** durch Verlust von SO_2 und anschließende 1.5-Dipolare Cyclisierung des Fragments in kondensierte Triazole über²⁾. Reaktionen *N*-acylierter cyclischer Amidrazone mit Phosgen sollten analog zu Produkten des Typs **E** oder **F** führen. Solche Verbindungen wurden bisher noch nicht beschrieben.



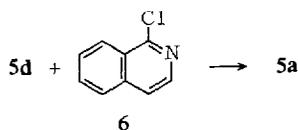
Verbindungen vom Typ **E** mit *N*-Acyl-Gruppe entstehen nach dieser Umsetzung jedoch oft nicht direkt. Sie lassen sich aber über die *N*-unsubstituierten kondensierten Oxo-dihydro-*s*-triazole mit Säurechlorid in Pyridin bereiten. So bildet 1-Hydrazinoisochinolin (**1**) mit Phosgen, Isocyanaten, Nitroessigsäureestern oder Chlorameisensäureestern 3-Oxo-2.3-dihydro-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**2**)⁴⁾ und dieses mit Benzoylchlorid das 2-Benzoylderivat (**3**). Führt man, ausgehend von **1**, dieselben

⁴⁾ Über Synthesen kondensierter Isochinoline wird später berichtet.

Reaktionen in umgekehrter Reihenfolge durch, so erhält man über das *N*-Benzoylhydrazin-Derivat **4** nicht **3**, sondern das 2-Oxo-2.3-dihydro-1.3.4-oxadiazol **5a** (Typ **F**).



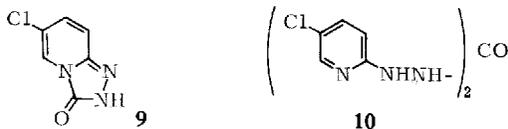
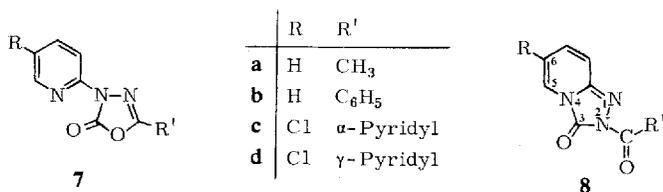
Eine unabhängige Synthese von **5a** beruht auf der Reaktion von 5-Oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.3.4-oxadiazol (**5d**)^{5b)} mit 1-Chlor-isochinolin (**6**). Der Versuch, aus 2-Brom-pyridin das Pyridinanaloge (**7b**) darzustellen, verlief jedoch negativ.



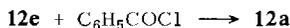
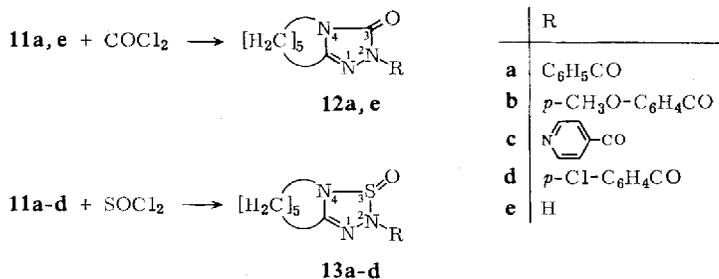
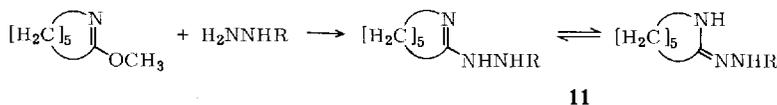
Entsprechend **5a** und **3** wurden die Isomerenpaare **7a/8a** und **7b/8b** aus den entsprechenden Acylhydrazinopyridinen bzw. den kondensierten 3-Oxo-2.3-dihydro-*s*-triazolen dargestellt. Außerdem wurden die Pyridylderivate **7c** und **7d** sowie das Isochinolin-Derivat **5e** bereitet. Im letzteren Fall entstand bei der Acylierung von 6.7-Dimethoxy-1-hydrazino-isochinolin⁴⁾ mit Isonicotinoylchlorid ein Diisonicotinoyl-Derivat, welches bei der Reaktion mit Phosgen in siedendem Pyridin **5e** lieferte. **8c** und **8d** konnten nicht aus 6-Chlor-3-oxo-2.3-dihydro-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyridin (**9**) und den entsprechenden Pyridincarbonsäurechloriden dargestellt werden. Bei der Synthese von **9** aus 5-Chlor-2-hydrazino-pyridin und Phosgen entstand das Carbazid **10** als Nebenprodukt.

5) ^{5a)} M. Freund und B. B. Goldsmith, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2461 (1888); ^{5b)} A. Dornow und K. Bruncken, Chem. Ber. **82**, 121 (1949).

6) M. Freund und H. Haase, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1316 (1893).



Diese Ergebnisse zeigen, daß Phosgen, im Gegensatz zu Thionylchlorid²⁾, mit Acylhydrazino-pyridinen und -isochinolinen auf die gleiche Weise zu Verbindungen des Typs **F** reagiert. Zur Darstellung des Typs **E** aus *N*-acylierten cyclischen Amidrazonen und Phosgen gingen wir von einer Verbindung aus, deren C=N-Bindung nicht Bestandteil eines „aromatischen“ Heterocyclus ist. 2-[2-Acyl-hydrazino]-4.5.6.7-tetrahydro-3*H*-azepine (**11a–d**) sind aus Methylcaprolactimäther⁷⁾ und Acylhydrazin leicht zugänglich. Ihre Synthese aus dem 2-Hydrazino-Derivat **11e** und Säurechlorid ist wegen der Instabilität des ersteren bei erhöhter Temperatur und im Licht nicht empfehlenswert. Die Darstellung von **11c** und **12e** wurde bereits beschrieben⁷⁾.



11a vereinigt sich mit Phosgen zum 2-Acyl-*s*-triazolo-azepin **12a** und **11a–d** reagieren mit Thionylchlorid zu den 2-Acyl-thiatriazolo-azepinen **13a–d**. Aus der umgekehrten Reaktionssequenz resultiert zuerst aus Phosgen und **11e** das Triazolo-azepin **12e**⁷⁾ und daraus mit Benzoylchlorid **12a**.

⁷⁾ S. Petersen und E. Tietze, Chem. Ber. 90, 909 (1957).

Wir versuchten vergeblich, aus **11b–d** mit Phosgen zu den Verbindungen **12b–d** zu gelangen. In einer unübersichtlichen Reaktion entstand ein komplexes Gemisch.

Tab. 1 zeigt, daß der Frequenzbereich der infraroten Carbonylabsorptionen der untersuchten Verbindungen des Typs **F**, zwischen 1774 und 1792/cm liegt, während die beiden Carbonylgruppen des Typs **E** längerwellig, zwischen 1690 und 1765/cm, absorbieren und entsprechend **2** bei 1749/cm und **12e** bei 1697/cm.

Tab. 1. IR-Carbonyl-Frequenzen der Verbindungen des Typs **E** und **F** (KBr-Preßlinge)

Verbindungen vom Typ E	CO-Frequenzen (cm ⁻¹)	Verbindungen vom Typ F	CO-Frequenzen (cm ⁻¹)
3	1700; 1734 + 1757 *)	5a	1780
8a	1729; 1758	7a	1781
8b	1690; 1721	7b	1784
12a	1750; 1765	5b	1785
12e	1697	5c	1774
2	1749	5e	1780
		7c	1792
		7d	1790

*) Schulter.

Die Typen **E** und **F** unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegenüber Methanol. Verbindungen des Typs **E**, nicht die des Typs **F**, werden bereits bei Raumtemperatur gespalten. Dieses Ergebnis ist überraschend, denn die entsprechenden kondensierten 1.2.3.5-Thiatriazol-*S*-oxide (Typ **B**, dem Typ **E** entsprechend) sind gegenüber Methanol stabil und können teilweise aus siedendem Äthanol umkristallisiert werden²⁾, während die Verbindungen vom Typ **C** gespalten werden. **3** wurde in methanol. Lösung in 12 Stdn. bei Raumtemperatur quantitativ in **2** übergeführt, während **5a** unverändert wiedergewonnen wurde. **3** und **5a** sind in Wasser sehr schwer löslich und werden von siedendem Wasser und 5proz. Salzsäure nicht angegriffen. **3** wird in 1proz. Kalilauge zu **2** gespalten, während **5a** stabil ist.

Auf die Thermostabilität der 1.3.4-Oxadiazolone-(2) wiesen bereits *Sauer* und *Mayer*⁸⁾ hin. Das 2,5-Diphenylderivat ließ sich oberhalb 300° unzersetzt destillieren⁵⁾. Die Spaltung in CO₂ und Nitrilimin konnte bislang nur photolytisch bewerkstelligt werden. Die von uns dargestellten Verbindungen des Typs **E** und **F** erwiesen sich als thermostabil, auch das 5-Oxo-2-methyl-4-[*p*-nitro-phenyl]-4,5-dihydro-1.3.4-oxadiazol (**5f**)⁶⁾, welches durch seine Substituenten nach dem „push-pull-Prinzip“ für eine Heterofragmentierung aktiviert sein sollte. Es wurde nach 5 Stdn. aus siedendem 1-Methyl-naphthalin unverändert zurückgewonnen. Die Thioanalogen **13a–d** sind ebenfalls thermostabil. Ihre infrarote Sulfonylabsorption liegt erwartungsgemäß²⁾ unterhalb 1200/cm.

8) *J. Sauer* und *K. K. Mayer*, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 325.

Beschreibung der Versuche⁹⁾

(Mitbearbeitet von F. Billiau, M. Peiren, M. L. Hubert und L. Kumps)

Kondensierte 3-Oxo-2-acyl-2,3-dihydro-s-triazole (3, 8a, 8b, 12a)

Allgemeine Arbeitsweise: Zu 50 mMol 3-Oxo-2,3-dihydro-s-triazolo[3,4-a]isochinolin (2)⁴⁾, 3-Oxo-2,3-dihydro-s-triazolo[4,3-a]pyridin¹⁰⁾ oder 3-Oxo-2,3,6,7,8,9-hexahydro-5H-s-triazolo[4,3-a]azepin (12e)⁷⁾ in 100 ccm Pyridin tropfte man langsam bei Raumtemp. 60 mMol Säurechlorid, dampfte danach zur Trockne ein, fügte Wasser zu, filtrierte ab und kristallisierte aus Benzol um. Ausbb., Schmp. und Elementaranalysen s. Tab. 2.

Tab. 2. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysenwerte der dargestellten kondensierten Oxo-acyl-dihydro-s-triazole

Verbindung	Ausb. %	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	N	
3	3-Oxo-2-benzoyl-2,3-dihydro-s-triazolo[3,4-a]isochinolin	55	208°	C ₁₇ H ₁₁ N ₃ O ₂ (289.3)	Ber. 70.58 Gef. 70.27	3.83 4.08	14.53 14.43
8a	3-Oxo-2-acetyl-2,3-dihydro-s-triazolo[4,3-a]pyridin	50	182–184°	C ₈ H ₇ N ₃ O ₂ (177.2)	Ber. 54.23 Gef. 54.12	3.98 4.02	23.72 24.14
8b	3-Oxo-2-benzoyl-2,3-dihydro-s-triazolo[4,3-a]pyridin	50	174–176°	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₂ (239.2)	Ber. 65.26 Gef. 65.19	3.79 3.92	17.57 17.65
12a	3-Oxo-2-benzoyl-2,3,6,7,8,9-hexahydro-5H-s-triazolo[4,3-a]azepin	90	166–167°	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₂ (257.3)	Ber. 65.35 Gef. 64.98	5.88 5.80	16.33 16.37

N-Acylierung cyclischer Amidrazone

1,5-Bis-[5-chlor-pyridyl-(2)]-carbohydrazid (10) und 6-Chlor-3-oxo-2,3-dihydro-s-triazolo[4,3-a]pyridin (9): Zu 14 g (0.10 Mol) 5-Chlor-2-hydrazino-pyridin²⁾ in 150 ccm Chloroform gab man bei 20° eine Lösung von 12 g (0.12 Mol) Phosgen in 100 ccm Chloroform, filtrierte den Niederschlag ab, wusch mit Chloroform und trennte mit Wasser in zwei Fraktionen. Die wäßrige Lösung wurde mit Natriumhydrogencarbonat behandelt, der Niederschlag abfiltriert und aus Dimethylformamid umkristallisiert: 1.4 g (9%) 10; Zers.-P. 254–257°.

C₁₁H₁₀Cl₂N₆O (313.2) Ber. C 42.19 H 3.22 N 26.84 Gef. C 42.28 H 3.35 N 27.09

Die wasserunlösliche Fraktion wurde aus Methanol umkristallisiert: 1.7 g (10%) 9; Schmp. 207–209°.

C₆H₄ClN₃O (169.6) Ber. C 42.50 H 2.38 N 24.78 Gef. C 42.68 H 2.41 N 25.11

Diisonicotinoyl-Derivat von 6,7-Dimethoxy-1-hydrazino-isochinolin: Wie oben aus 11 g (0.05 Mol) 6,7-Dimethoxy-1-hydrazino-isochinolin¹¹⁾ und Isonicotinoylchlorid (dargestellt aus 20 g = 0.162 Mol Isonicotinsäure und Oxalylchlorid¹²⁾). Ausb. 13 g (62%); Schmp. 238–239°.

C₂₃H₁₉N₅O₄ (429.4) Ber. C 64.33 H 4.46 N 16.33 Gef. C 64.36 H 4.72 N 16.10

Allgemeine Darstellung der 1,3,4-Oxadiazole 5a, 5c, 5e, 5f, 7a–d

Methode A: In die Lösung von 23 mMol der N-Acyl-hydrazino-Verbindung²⁾ in 200 ccm Pyridin leitet man mit einem Stickstoffstrom unter Rühren 10 g (0.1 Mol) Phosgen. Danach

⁹⁾ Die Elementaranalysen wurden von Herrn F. E. Goes in unserem Institut nach der Ultramikro-Schnellmethode von W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961), durchgeführt. Die Schmp. sind nicht korrigiert.

¹⁰⁾ T. Kauffmann, K. Vogt, S. Bark und J. Schulz, Chem. Ber. **99**, 2593 (1966).

¹¹⁾ F. Eloy, unveröffentlicht.

¹²⁾ H. N. Wingfield jr., W. R. Harlan und H. R. Hunmer, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4364 (1953).

rührte man 1 Stde. bei Raumtemp., dampfte das Solvens ab und behandelte den Rückstand mit Äther. Der unlösliche Teil wurde umkristallisiert. Ausbb., Schmp. und Elementaranalysen s. Tab. 3.

Methode B: Zur Lösung von 42 mMol der *N-Acyl-hydrazino-Verbindung*²⁾ in 100 ccm *Pyridin* gab man tropfenweise unter Rühren die Lösung von 60 mMol *Phosgen* in 50 ccm *Chloroform*. Danach wurde noch 30 Min. gerührt, das Reaktionsgemisch auf 500 ccm *Eis/Wasser* gegossen, der Niederschlag mit *Chloroform* extrahiert, das Solvens abgedampft und der Rückstand umkristallisiert (s. Tab. 3).

Tab. 3. Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysenwerte der dargestellten 1.3.4-Oxadiazole

	-4.5-dihydro- 1.3.4-oxadiazol	% Ausb. (Methode) (Reakt.-Temp.)	Schmp. (Solvens)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
5a	5-Oxo-2-phenyl- 4-[isochinoly(1)]-	23 (A) (Rückfluß)	178° (Benzol)	C ₁₇ H ₁₁ N ₃ O ₂ (289.3)	Ber. 70.58 Gef. 70.26	3.83 3.96	14.53 14.69
5c	5-Oxo-2-phenyl- 4-[<i>p</i> -nitro-phenyl]-	90 (A) (Rückfluß)	186–188° (Benzol)	C ₁₄ H ₉ N ₃ O ₄ (283.2)	Ber. 59.36 Gef. 59.24	3.20 3.21	14.84 15.06
5e	5-Oxo-2-[pyridyl-(4)]- 4-[6.7-dimethoxy- isochinoly(1)]-	34 (B) (Rückfluß)	269–271° (Acetonitril)	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₄ (350.3)	Ber. 61.71 Gef. 61.55	4.03 4.18	16.00 15.54
7a	5-Oxo-2-methyl- 4-[pyridyl-(2)]-	30 (B) (20°)	110–112° (Cyclohexan)	C ₈ H ₇ N ₃ O ₂ (177.2)	Ber. 54.23 Gef. 53.96	3.98 4.12	23.72 24.18
7b	5-Oxo-2-phenyl- 4-[pyridyl-(2)]-	95 (A) (0°)	140.5–141.5° (DMF + 10% Wasser)	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₂ (239.2)	Ber. 65.27 Gef. 65.54	3.79 3.80	17.57 17.57
7c	5-Oxo-2-[pyridyl-(2)]- 4-[5-chlor-pyridyl-(2)]-	55 (B) (20°)	217.5–218.5° (Benzol)	C ₁₂ H ₇ ClN ₄ O ₂ (274.7)	Ber. 52.47 Gef. 52.23	2.57 2.53	20.40 20.49
7d	5-Oxo-2-[pyridyl-(4)]- 4-[5-chlor-pyridyl-(2)]-	30 (B) (20°)	215–217° (Acetonitril)	C ₁₂ H ₇ ClN ₄ O ₂ (274.7)	Ber. 52.47 Gef. 52.70	2.57 2.65	20.40 20.41
5f	5-Oxo-2-methyl- 4-[<i>p</i> -nitro-phenyl]-	40 (B) (65°)	129–130° (Lit. ⁶⁾ : (Methanol)	Schmp. 124°			

5a aus **6** und **5d**: 1.20 g (7.4 mMol) *5-Oxo-2-phenyl-4.5-dihydro-1.3.4-oxadiazol* (**5d**)^{5b)} und 1.20 g (7.3 mMol) *1-Chlor-isochinolin* (**6**) wurden 2 Stdn. auf 140° erwärmt. Danach wurden 100 ccm *n-Butanol* zugefügt und wiederum 2 Stdn. unter Rühren erhitzt. Nach Abdampfen des Solvens wurde aus *Benzol* umkristallisiert: 0.95 g (45%); Schmp. 178° (*Benzol*), identifiziert durch Misch.-Schmp. und IR-Vergleich.

2-[2-Acyl-hydrazino]-4.5.6.7-tetrahydro-3H-azepine (**11a–d**): Die Darstellung erfolgte, wie für **11c** beschrieben⁷⁾, bei 0–5°. Reaktionsträge Hydrazide wurden bei Raumtemp. oder bei 60° umgesetzt. Ausbb., Schmp. und Elementaranalysen s. Tab. 4.

Tab. 4. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysenwerte der dargestellten Acylhydrazino-azepine **11a, b** und **d**

	-4.5.6.7-tetrahydro- 3H-azepin	Schmp. (Solvens)	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
11a	2-[2-Benzoyl-hydrazino]-	173–179° (Isopropylalkohol)	85	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O (231.3)	Ber. 67.50 Gef. 67.34	7.41 7.56	18.17 17.81
11b	2-[2-(<i>p</i> -Methoxy-benzoyl)- hydrazino]-	179–185° (Methanol/Wasser)	61	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O ₂ (261.3)	Ber. 64.34 Gef. 64.18	7.33 7.33	16.08 16.22
11d	2-[2-(<i>p</i> -Chlor-benzoyl)- hydrazino]- Hydrochlorid	199–201° (Eisessig)	20	C ₁₃ H ₁₇ ClN ₃ O ₁ Cl (302.2)	Ber. 57.39 Gef. 57.66	5.83 5.67	13.91 13.91

3-Oxo-2-benzoyl-2.3.6.7.8.9-hexahydro-5H-s-triazolo[4.3-a]azepin (**12a**): Zu 30 mMol des *Hydrazids* **11a** in 50 ccm *Pyridin* tropfte man bei 10–15° die Lösung von 50 mMol *Phosgen* in 80 ccm *Chloroform*. Danach wurde auf *Eis/Wasser* gegossen und mit *Chloroform* extrahiert.

Man dampfte ein und chromatographierte an Silicagel mit Chloroform. Ausb. 26%; Schmp. 166–167°, identifiziert durch IR-Vergleich.

$C_{14}H_{15}N_3O_2$ (257.3) Ber. C 65.35 H 5.88 N 16.33 Gef. C 65.69 H 5.83 N 16.50

3-Oxo-2.3.6.7.8.9-hexahydro-5H-s-triazolo[4.3-a]azepin (12e): Wie **12a** aus **11e**¹³⁾ und Phosgen. Ausb. 60%, identifiziert mit authent. Produkt⁷⁾ durch IR-Vergleich.

2-Acyl-2.5.6.7.8.9-hexahydro-1.2.3.5-thiatriazolo[5.4-a]azepin-S-oxide (13a–d): Wie bei **12a**, jedoch mit *Thionylchlorid* anstelle von Phosgen. Nach Zugabe des Reaktionsgemisches zu Eis/Wasser filtrierte man ab und kristallisierte um. Ausb., Schmp. und Elementaranalysen s. Tab. 5.

Tab. 5. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysenwerte der dargestellten Thiatriazolo-azepin-S-oxide **13a–d**

	-2.5.6.7.8.9-hexahydro-1.2.3.5-thiatriazolo-[5.4-a]azepin-S-oxid	Schmp. (Solvens)	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
13a	2-Benzoyl-	127–128° (Methanol)	93	$C_{13}H_{15}N_3O_2S$ (277.3)	Ber. 56.31 5.45 15.16 Gef. 56.27 5.42 15.19
13b	2-[<i>p</i> -Methoxy-benzoyl]-	109–111° (Cyclohexan)	60	$C_{14}H_{17}N_3O_3S$ (307.3)	Ber. 54.72 5.58 13.68 Gef. 54.02 5.57 13.80
13c	2-Isonicotinoyl-	153–155° (Benzol)	48	$C_{12}H_{14}N_4O_2S$ (278.3)	Ber. 51.79 5.07 20.14 Gef. 51.74 5.18 19.80
13d	2-[<i>p</i> -Chlor-benzoyl]-	162–163° (Äthanol)	50	$C_{13}H_{14}ClN_3O_2S$ (311.8)	Ber. 50.08 4.53 13.48 Gef. 50.07 4.61 13.26

Solvolyse-Versuche mit 3 und 5a

3 und *Methanol*: 2.9 g (0.1 Mol) *3-Oxo-2-benzoyl-2.3-dihydro-s-triazolo[3.4-a]isochinolin (3)* wurden in 100 ccm *Methanol* gelöst. Nach 12 Stdn. wurde das Solvens verdampft. Der Rückstand bestand aus *3-Oxo-2.3-dihydro-s-triazolo[3.4-a]isochinolin (2)*; Ausb. quantitativ. Identifiziert durch IR-Vergleich⁴⁾.

5a und *Methanol*: Nach Umsetzung wie oben wurde **5a** quantitativ zurückgewonnen. **3** und **5a** wurden in siedendem Wasser und in 5proz. *Salzsäure* 2 Stdn. erhitzt. In beiden Fällen wurden die Verbindungen quantitativ wiedergewonnen.

3 löste sich langsam in 5proz. *Kalilauge*. Nach 15 Stdn. wurde **2** nach Neutralisieren in quantitativer Ausb. isoliert. **5a** wurde unter den gleichen Bedingungen nicht verändert.

¹³⁾ R. Stollé, Ber. dtsh. chem. Ges. **63B**, 1032 (1930).