

Dieter-Bernd Reuschling¹⁾ und Fritz Kröhnke

Ringschlüsse unter HNO₂-Abspaltung und C—C-Verknüpfung, III^{2,3)}

Ein neuartiger Ringschluß unter HNO₂-Abspaltung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

(Eingegangen am 5. Februar 1971)

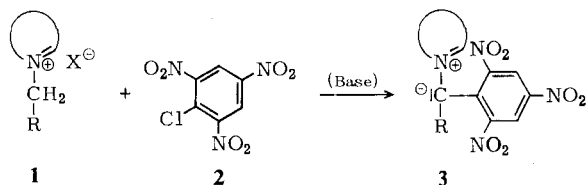
2-Methyl-cyclimoniumsalze mit einer nur mäßig reaktiven *N*-Methylen-Gruppe kondensieren mit Pikrylchlorid an der 2-Methyl-Gruppe zu 2-[2.4.6-trinitro-benzyliden]-substituierten 1.2-Dihydro-heterocyclen. Mit Basen wie Piperidin spalten diese leicht HNO₂ ab unter Bildung eines Sechstinges.

Cyclizations Involving Elimination of HNO₂ and Formation of a C—C Bond, III^{2,3)}

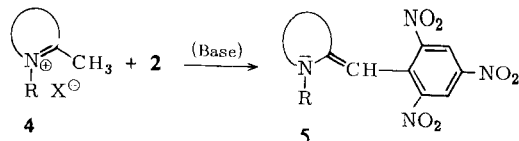
A Novel Cyclization Involving Loss of HNO₂

2-Methylcyclimonium salts with a reactive *N*-methylene group condense with picrylchloride at the 2-methyl group to give 2-(2.4.6-trinitrobenzylidene)-substituted 1.2-dihydroheterocycles, provided that the *N*-methylene group is only moderately activated. In the presence of bases such as piperidine the latter compounds form 6-membered rings by loss of HNO₂.

Kröhnke und Schmeiss⁴⁾ fanden, daß *N*-methylen-aktive Cyclimoniumsalze **1** mit Pikrylchlorid (**2**) Pikrylmethyl-cyclimoniumylide **3** bilden. 2-Methyl-cyclimoniumsalze **4** mit einem wenig reaktiven Alkylsubstituenten am Stickstoff reagieren dagegen mit **2** zu pikrylsubstituierten Methylenbasen **5**⁵⁻⁷⁾.



R = C₆H₅CO, CH₃CO, usw.



R = CH₃, C₂H₅, usw.

¹⁾ Teil der Dissertation *D.-B. Reuschling*, Univ. Gießen 1970.

²⁾ I. Mittel.: *W. Augstein* und *F. Kröhnke*, *Liebigs Ann. Chem.* **697**, 158 (1966).

³⁾ II. Mittel.: *D.-B. Reuschling* und *F. Kröhnke*, *Chem. Ber.* **104**, 2103 (1971), vorstehend.

⁴⁾ *F. Kröhnke* und *H. Schmeiss*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **70**, 1728 (1937).

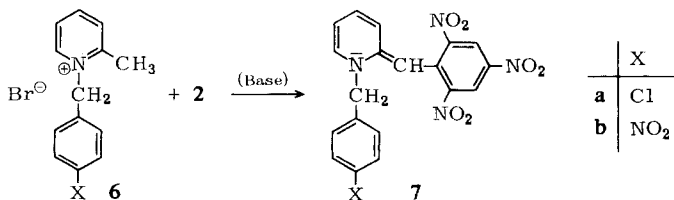
⁵⁾ *F. M. Rowe* und *H. J. Twitchett*, *J. chem. Soc. [London]* **1936**, 1704, 1708, 1713.

⁶⁾ *R. Wizinger* und *M. Coenen*, *J. prakt. Chem.* [2] **153**, 127 (1939).

⁷⁾ *M. Coenen*, *Angew. Chem.* **61**, 11 (1949).

Bisher wurde noch nicht untersucht, wie sich solche Salze, die sowohl eine aktivierte *N*-Methylen- als auch eine 2-Methyl-Gruppe tragen, gegenüber **2** verhalten. Wenn es möglich wäre, primär eine Kondensation von **2** mit der 2-Methyl-Gruppe eines solchen Salzes zu erhalten, könnte man erwarten, daß unter entsprechenden Bedingungen ein Ring zwischen der aktivierten *N*-Methylen-Gruppe und dem Nitroaromaten unter HNO₂-Abspaltung geschlossen wird.

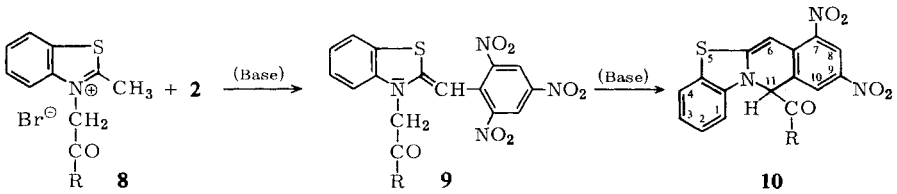
Für *N*-Phenacyl- α -picoliniumbromid ist durch die anschließende Cyclisierung zu einem Benz[*a*]indolizin eine primäre Kondensation des Pikrylchlorids (**2**) mit der *N*-Methylen-Gruppe bewiesen²⁾. Anders sind die Resultate bei 1-[4-Chlor-benzyl]- α -picoliniumbromid (**6a**) und 1-[4-Nitro-benzyl]- α -picoliniumbromid (**6b**). Die NMR-Spektren (Tab. 1) bestätigen eindeutig eine Reaktion an der α -Methyl-Gruppe unter Bildung von **7a** und **7b**.



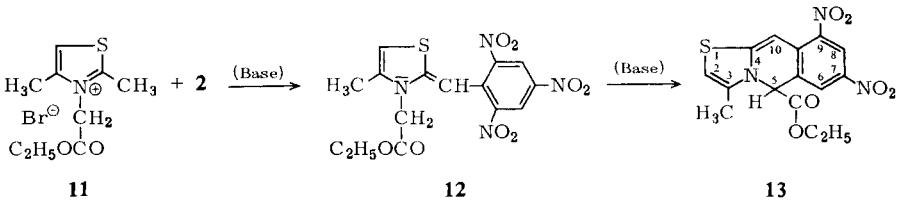
Ringschlußversuche mit Basen wie Piperidin oder Natronlauge blieben aber erfolglos, weil bei den 1-Benzyl-2-[2.4.6-trinitro-benzyliden]-1.2-dihydro-pyridinen **7a** und **7b** die Aktivierung der *N*-Methylen-Gruppe durch den *p*-substituierten Phenylkern noch zu gering ist.

Von *N*-Phenacyl-benzothiazoliumbromid ist bekannt, daß es mit Pikrylchlorid (**2**) praktisch nicht reagiert³⁾. 2-Methyl-3-phenacyl-benzothiazoliumbromid (**8a**) dagegen zeigt eine positive Reaktion. Auf Grund der erwähnten Kondensationsmöglichkeiten hat man eine substituierte Methylenbase zu erwarten. Die Bildung des 2-[2.4.6-Trinitro-benzyliden]-3-phenacyl-2.3-dihydro-benzothiazols (**9a**) wird NMR-spektroskopisch belegt. Unter den gleichen Bedingungen wie bei den pikryl-substituierten Yliden^{2,3)} läßt sich bei **9a** der Ring zwischen dem Nitroaromaten und der *N*-Methylen-Gruppe schließen. Ganz entsprechend reagiert das 2-Methyl-3-äthoxycarbonylmethyl-benzothiazoliumbromid (**8b**). Die mäßig aktivierende Wirkung einer Esterfunktion reicht also schon aus, die Methylenbasen der Cyclisierung zugänglich zu machen. Auf diese Weise können auch Thiazoliumsalze zur Reaktion gebracht werden. Aus 2.4-Dimethyl-3-äthoxycarbonylmethyl-thiazoliumbromid (**11**) erhält man mit **2** die Verbindung **12**, die mit Piperidin zum 7.9-Dinitro-3-methyl-5-äthoxycarbonyl-5*H*-thiazolo-[3.2-*b*]isochinolin (**13**) cyclisiert. Die Strukturen der Verbindungen **10a**, **10b**, **12** und **13** werden durch NMR-Spektren belegt (Tab. 1 u. 2).

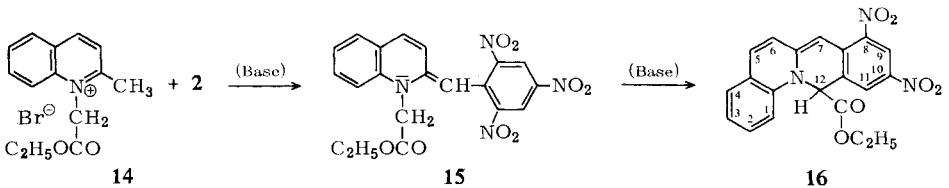
Negative Ergebnisse wurden bisher bei 2-Methyl-3-phenacyl-benzoxazoliumbromid, 1.2-Dimethyl-3-äthoxycarbonylmethyl-imidazoliumbromid und 1.3.5-Trimethyl-2-äthoxycarbonylmethyl-pyrazoliumbromid beobachtet. Im Falle des *N*-Äthoxycarbonylmethyl-chinaldiniumbromids (**14**) verläuft die Reaktion wieder ausgezeichnet. Das 1-Äthoxycarbonylmethyl-2-[2.4.6-trinitro-benzyliden]-1.2-dihydro-chinolin (**15**)



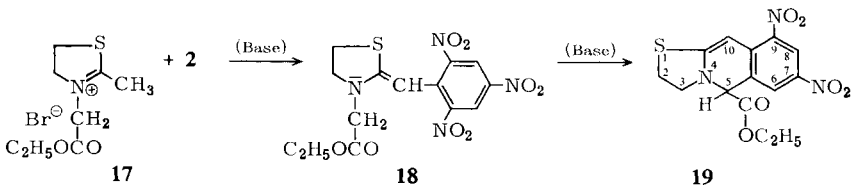
	R
a	C ₆ H ₅
b	OC ₂ H ₅



cyclisiert unter starker Wärmetönung zum 8.10-Dinitro-12-äthoxycarbonyl-12*H*-isochinolino[2.3-*a*]chinolin (**16**). Die Strukturen **15** und **16** stehen im Einklang mit den gemessenen NMR-Spektren (Tab. 1 u. 2).



Diese neuartige Cyclisierung läßt sich auch an Salzen ausführen, in denen der Heterocyclus teilweise hydriert ist. So reagiert 2-Methyl-3-äthoxycarbonylmethyl-Δ²-thiazoliniumbromid (**17**) mit **2** zur Methylenbase **18**, die unter den gewohnten Bedingungen den Ring zum Thiazolino-isochinolin **19** schließt.



Wie bei der Synthese von Benz[*a*]indolizinen und analogen Verbindungen³⁾ kann man bei der vorliegenden Reaktion das Pikrylchlorid (**2**) durch 4-Chlor-3.5-dinitrobenzoesäure-methylester (**20a**) und 2-Chlor-3.5-dinitrobenzoesäure-methylester (**20b**) ersetzen. Die Bedingungen für die Cyclisierung sind ebenfalls analog. Die Reaktion verläuft mit **20a** wiederum leichter als mit **20b**³⁾. Stellvertretend wurde die Synthese mit den Salzen **11** und **14** durchgeführt.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der substituierten Methylenbasen

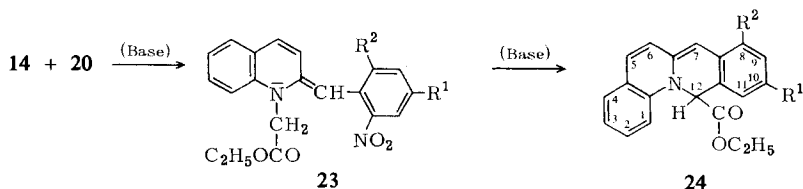
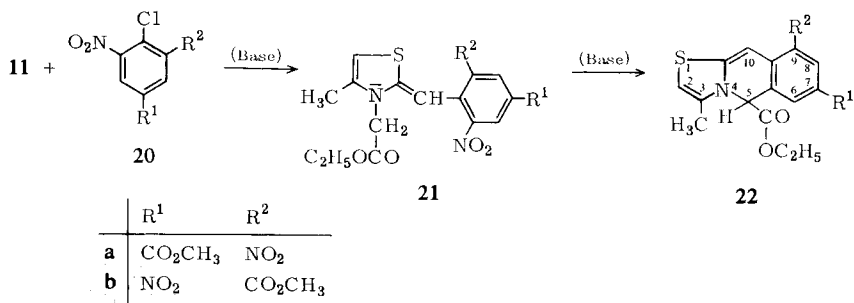
(Bei Verwendung von TFE = Trifluoressigsäure als Lösungsmittel tritt eine Protonierung am Benzyliden-C- α ein)

Verb.	Lösungsmittel	δ -Werte
7a	TFE	Pyridin-H und C ₆ H ₄ 7.26–9.01 (m); CH ₂ 6.11 (s); Benzyliden 3-, 5-H 9.30 (s) und α -H 5.01 (s)
9a	TFE	Benzothiazol und C ₆ H ₅ 7.47–8.38 (m); COCH ₂ 6.79 (s); Benzyliden 3-, 5-H 9.38 (s) und α -H 5.41 (s)
9b	TFE	Benzothiazol 7.91–8.54 (m); COCH ₂ 5.93 (s); C ₂ H ₅ 4.54 (q) und 1.41 (t) ($J = 7$ Hz); Benzyliden 3-, 5-H 9.36 (s) und α -H 5.43 (s)
12	TFE	5-H 7.80 (s); 4-CH ₃ 2.77 (s); COCH ₂ 5.58 (s); C ₂ H ₅ 4.55 (q) und 1.45 (t) ($J = 7$ Hz); Benzyliden 3-, 5-H 9.32 (s) und α -H 5.15 (s)
15	TFE	3-H 7.60 (d); 4-H 9.12 (d) ($J_{3,4} = 9$ Hz); 5- bis 8-H 8.15–8.60 (m); COCH ₂ 6.18 (s); C ₂ H ₅ 4.57 (q) und 1.40 (t) ($J = 7$ Hz); Benzyliden 3-, 5-H 9.38 (s) und α -H 5.30 (s)
18	DMSO-d ₆	Thiazolin-CH ₂ CH ₂ 3.10–4.07 (m); COCH ₂ 4.38 (s); C ₂ H ₅ 4.21 (q) und 1.27 (t) ($J = 7$ Hz); Benzyliden 3-, 5-H 8.80 (s) und α -H 5.52 (s)

Tab. 2. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten einiger cyclisierter Methylenbasen

(Bei Verwendung von TFE = Trifluoressigsäure als Lösungsmittel tritt eine Protonierung ein, die zu einer geminalen Kopplung führt: bei 10a, b an C-6, bei 13 und 19 an C-10, bei 16 an C-7)

Verb.	Lösungsmittel	δ -Werte
10a	TFE	1-H bis 4-H, 11-H und C ₆ H ₅ 7.78–8.63 (m); 6- oder 6'-H 5.93 (d), 6'- oder 6-H 5.53 (d) ($J_{6,6'} = 23$ Hz); 8-H 9.09 (d); 10-H 9.03 (d) ($J_{8,10} = 1.5$ Hz)
10b	TFE	1-H bis 4-H 7.92–8.58 (m); 6- oder 6'-H 6.00 (d), 6'- oder 6-H 5.41 (d) ($J_{6,6'} = 23$ Hz); 8-H 9.27 (d); 10-H 9.14 (d) ($J_{8,10} = 2$ Hz); 11-H 7.45 (s); C ₂ H ₅ 4.46 (q) und 1.35 (t) ($J = 7$ Hz)
13	TFE	2-H 7.93 (s); 3-CH ₃ 2.83 (s); 5-H 7.00 (s); C ₂ H ₅ 4.46 (q) und 1.37 (t) ($J = 7$ Hz); 6-H 9.03 (d); 8-H 9.19 (d) ($J_{6,8} = 2$ Hz); 10- oder 10'-H 5.80 (d), 10'- oder 10-H 5.10 (d) ($J_{10,10'} = 23$ Hz)
16	TFE	1- bis 4-H und 6-H 8.11–8.75 (m); 5-H 9.25 (d) ($J_{5,6} = \text{ca. } 9$ Hz); 7- oder 7'-H 5.88 (d), 7'- oder 7-H 5.30 (d) ($J_{7,7'} = 22$ Hz); 9-, 11-H 9.24 (s); 12-H 7.78 (s); C ₂ H ₅ 4.46 (q) und 1.33 (t) ($J = 7$ Hz)
19	DMSO-d ₆	2-, 3-H 3.33–4.08 (m); 5- oder 10-H 6.34 (s); 10- oder 5-H 6.02 (s); C ₂ H ₅ 4.15 (q) und 1.12 (t) ($J = 7$ Hz); 6-H 8.18 (d); 8-H 8.70 (d) ($J_{6,8} = 2.5$ Hz)



Wir danken Frau *E. Sauerwein*, Fräulein *I. Bahmer*, Fräulein *H. Bergmann* sowie den Herren *W. Kreiling*, *A. Schönke* und *K. Stumpf* für die Aufnahme von Spektren, für die Analysen und für die Hilfe bei der Darstellung der Verbindungen. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — Die NMR-Spektren wurden mit dem „Varian A-60“ aufgenommen.

2,4-Dimethyl-3-äthoxycarbonylmethyl-thiazoliumbromid (11): 11.3 g (0.1 Mol) 2,4-Dimethylthiazol in 20 ccm Acetonitril werden mit 16.7 g (0.1 Mol) Bromessigsäure-äthylester ca. 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Dabei kristallisiert ein Teil des Salzes aus, vervollständigt durch Zugabe von 30 ccm Aceton und 50 ccm Äther. Aus Äthanol farblose Kristalle, Ausb. 25 g (89%), Schmp. 207–209°.

C₉H₁₄NO₂S]Br (280.2) Ber. C 38.58 H 5.04 Gef. C 38.7 H 5.2

2-Methyl-3-äthoxycarbonylmethyl-2-thiazoliumbromid (17): 10.1 g (0.1 Mol) 2-Methyl-2-thiazoliumbromid und 16.7 g (0.1 Mol) Bromessigsäure-äthylester werden in 50 ccm Acetonitril 2.5 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Zugabe von 50 ccm Aceton fällt man mit 75 ccm Äther und erhält 15.6 g (58%) Salz. Durch mehrfaches Lösen in Äthanol und Fällen mit Äther kommt man zu farblosen Kristallen. Sie sintern bei 70° und schmelzen bei ca. 100°.

C₈H₁₄NO₂S]Br (268.2) Ber. C 35.83 H 5.26 Gef. C 35.3 H 5.4

1-[4-Nitro-benzyl]-2-[2,4,6-trinitro-benzyliden]-1,2-dihydro-pyridin (7b): Man löst 3.09 g (10 mMol) 1-[4-Nitro-benzyl]-*α*-picoliniumbromid (6b) in 50 ccm Wasser, 2.47 g (10 mMol) Pikrylchlorid (2) in 50 ccm Chloroform und 2.76 g (20 mMol) Kaliumcarbonat in 25 ccm Wasser. Die Lösungen werden unter Wasserkühlung in der angegebenen Reihenfolge vereinigt und mit dem Vibro-Mischer gut durchgerührt. Nach 1 Stde. dekantiert man die wäßrige Phase und fällt mit 50 ccm Ligroin das Reaktionsprodukt aus dem Chloroform aus. Roh-

ausb. 0.85 g schwarzbraunes Pulver. Man löst in DMSO (10 ccm/g; 80°) und fällt noch warm mit heißem 50proz. Methanol (10 ccm/g). Schwarzblaue Kristalle, Ausb. 0.55 g (13%), Schmp. 170°.

C₁₉H₁₃N₅O₈ (439.4) Ber. C 51.94 H 2.98 N 15.94 Gef. C 52.5 H 3.0 N 15.9

1-[4-Chlor-benzyl]-2-[2.4.6-trinitro-benzyliden]-1.2-dihydro-pyridin (7a): Wie vorstehend, jedoch wird das Produkt ohne Phasentrennung und ohne Fällen mit Ligroin direkt abgesaugt. Rohausb. 1.75 g blauschwarzes Pulver. Man löst in DMSO (4 ccm/g; 80°) und fällt mit Chloroform (10 ccm/g). Messingfarbene, glänzende Kristalle, Ausb. 1.35 g (32%), Schmp. 208°.

C₁₉H₁₃ClN₄O₆ (428.8) Ber. C 53.22 H 3.06 Cl 8.27 N 13.07
Gef. C 53.1 H 3.1 Cl 8.5 N 13.1

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 9a, 9b, 12, 15, 18, 21a, 21b, 23a und 23b: 10 mMol 2-Methyl-cyclimoniumsalz werden zusammen mit 2.47 g (10 mMol) Pikrylchlorid (2) bzw. 10 mMol der Verbindungen 20a oder 20b in 30 ccm DMSO gelöst oder suspendiert. Bei guter Wasserkühlung und unter Rühren fügt man langsam 2.02 g (20 mMol) Triäthylamin hinzu. Nach 30–45 Min. wird bei 0° mit 30 ccm Wasser gefällt und das Rohprodukt in der Regel mit Wasser, wenig Methanol und Äther gewaschen.

2-[2.4.6-Trinitro-benzyliden]-3-phenacyl-2.3-dihydro-benzothiazol (9a): Aus 2-Methyl-3-phenacyl-benzothiazoliumbromid (8a); Rohausb. 4 g blauschwarzes Pulver. Man löst in DMSO (5 ccm/g; 80°), verdünnt die warme Lösung mit heißem Methanol (7 ccm/g) und fällt mit heißem 50proz. Methanol (2.5 ccm/g) messingfarbene, glänzende Kristalle; Ausb. 2.5 g (52%), Schmp. 172°.

C₂₂H₁₄N₄O₇S (478.4) Ber. C 55.23 H 2.95 N 11.71 S 6.70
Gef. C 55.6 H 2.9 N 11.3 S 7.0

3-Äthoxycarbonylmethyl-2-[2.4.6-trinitro-benzyliden]-2.3-dihydro-benzothiazol (9b): Aus 2-Methyl-3-äthoxycarbonylmethyl-benzothiazoliumbromid (8b); Rohausb. 4.2 g rotbraunes Pulver, das in DMSO (3 ccm/g; 80°) gelöst und noch heiß mit heißem 60proz. Methanol gefällt wird. Rotbraune Kristalle, Ausb. 2.4 g (54%), Schmp. 204°.

C₁₈H₁₄N₄O₈S (446.4) Ber. C 48.43 H 3.16 N 12.55 Gef. C 48.9 H 3.3 N 12.6

4-Methyl-3-äthoxycarbonylmethyl-2-[2.4.6-trinitro-benzyliden]-1,4-thiazolin (12): Aus 11. Es ist vorteilhaft, die Reaktionslösung mit 30 ccm Methanol zu verdünnen und das Produkt mit 30 ccm 50proz. Methanol auszufällen. Rohausb. 3.2 g dunkelbraunes Pulver. Man löst in DMSO (3 ccm/g; 80°) und fällt mit heißem Methanol (10 ccm/g). Metallisch glänzende, dunkelbraune Kristalle, Ausb. 3.0 g (73%), Schmp. 184°.

C₁₅H₁₄N₄O₈S (410.4) Ber. C 43.90 H 3.44 N 13.65 Gef. C 43.8 H 3.59 N 13.9

1-Äthoxycarbonylmethyl-2-[2.4.6-trinitro-benzyliden]-1.2-dihydro-chinolin (15): Aus 2-Methyl-1-äthoxycarbonylmethyl-chinoliniumbromid (14); Rohausb. 3.9 g schwarzbraunes Pulver. Man löst in DMSO (4 ccm/g; 80°) und fällt noch heiß mit heißem Methanol (5 ccm/g). Violettbraune Kristalle, Ausb. 2.9 g (66%), Schmp. 176–178°.

C₂₀H₁₆N₄O₈ (440.4) Ber. C 54.55 H 3.66 N 12.72 Gef. C 54.6 H 3.5 N 12.8

3-Äthoxycarbonylmethyl-2-[2.4.6-trinitro-benzyliden]-thiazolidin (18): Aus 17. Rohausb. 3.1 g rotbraunes Pulver. Man löst in DMSO (3 ccm/g; 80°) und fällt noch heiß mit heißem Methanol (10 ccm/g). Rotbraune Kristalle, Ausb. 1.8 g (45%), Schmp. 182–184°.

C₁₄H₁₄N₄O₈S (398.4) Ber. C 42.21 H 3.54 N 14.06 S 8.05
Gef. C 42.4 H 3.6 N 14.2 S 8.1

4-Methyl-3-äthoxycarbonylmethyl-2-[2.6-dinitro-4-methoxycarbonyl-benzyliden]-A⁴-thiazolin (21a): Aus **11** und *4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure-methylester (20a)*. Rohausb. 3.8 g braunes Pulver. Man löst in DMSO (7.5 ccm/g; 80°) und fällt noch heiß mit heißem Methanol (7.5 ccm/g). Rotbraune Kristalle, Ausb. 3.0 g (71%), Schmp. 189°.

C₁₇H₁₇N₃O₈S (423.4) Ber. C 48.23 H 4.05 N 9.93 S 7.57
Gef. C 48.0 H 4.1 N 10.3 S 7.6

4-Methyl-3-äthoxycarbonylmethyl-2-[2.4-dinitro-6-methoxycarbonyl-benzyliden]-Δ⁴-thiazolin (21b): Aus **11** und *2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure-methylester (20b)*. Rohausb. 3.7 g braunes Pulver, das in DMSO (4 ccm/g; 80°) gelöst und noch heiß mit heißem Methanol (5 ccm/g) gefällt wird. Olivgrüne, glänzende Kristalle, Ausb. 3.4 g (81%), Schmp. 180—181°.

C₁₇H₁₇N₃O₈S (423.4) Ber. C 48.23 H 4.05 N 9.93 O 30.23 S 7.57
Gef. C 48.0 H 4.1 N 9.9 O 30.1 S 7.8

1-Äthoxycarbonylmethyl-2-[2.6-dinitro-4-methoxycarbonyl-benzyliden]-1.2-dihydro-chinolin (23a): Aus **14** und *4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure-methylester (20a)*. Rohausb. 3.7 g dunkelbraunes Pulver. Zur Reinigung löst man in DMSO (7 ccm/g; 80°) und fällt noch heiß mit heißem Methanol (7 ccm/g). Rotbraune Kristalle, Ausb. 2.3 g (51%), Schmp. 183°.

C₂₂H₁₉N₃O₈ (453.4) Ber. C 58.27 H 4.22 N 9.27 Gef. C 58.6 H 4.3 N 9.3

1-Äthoxycarbonylmethyl-2-[2.4-dinitro-6-methoxycarbonyl-benzyliden]-1.2-dihydro-chinolin (23b): Aus **14** und *2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure-methylester (20b)*. Rohausb. 4 g dunkelbraunes Pulver, das in DMSO (9 ccm/g; 80°) gelöst und noch heiß mit heißem Methanol (5 ccm/g) gefällt wird. Grüne, glänzende Kristalle, Ausb. 3.1 g (69%), Schmp. 186°.

C₂₂H₁₉N₃O₈ (453.4) Ber. C 58.27 H 4.22 N 9.27 O 28.22
Gef. C 58.4 H 4.2 N 9.3 O 27.8

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 10a, 10b, 13, 16, 19, 22a, 22b, 24a und 24b: 10 mMol der *Methylenbase* werden in 30 ccm DMSO gelöst und bei Raumtemp. mit 1.7 g (20 mMol) *Piperidin* versetzt. Unter merklicher Wärmetönung tritt der Ringschluß ein. Nach 3 Stdn. fügt man langsam bei Eiskühlung 70 ccm *2n Essigsäure* hinzu. Das Rohprodukt wird in der Regel mit Wasser, wenig Methanol und Äther gewaschen.

7.9-Dinitro-11-benzoyl-11H-benzothiazolo[3.2-b]isochinolin (10a): Aus **9a**; Rohausb. 3.9 g. Man löst in DMSO (4 ccm/g; 80°) und fällt noch heiß mit heißem 80proz. Methanol (10 ccm/g). Messingfarbene, glänzende Kristalle, Ausb. 2.2 g (51%), Schmp. 221°.

C₂₂H₁₃N₃O₅S (431.4) Ber. C 61.25 H 3.04 N 9.74 S 7.43
Gef. C 60.8 H 3.0 N 9.6 S 7.7

7.9-Dinitro-11-äthoxycarbonyl-11H-benzothiazolo[3.2-b]isochinolin (10b): Aus **9b**; Rohausb. 3.9 g. Man löst in DMSO (5 ccm/g; 80°) und fällt noch heiß mit heißem Methanol (15 ccm/g). Grüne, glänzende Kristalle, Ausb. 3.4 g (86%), Schmp. 235°.

C₁₈H₁₃N₃O₆S (399.4) Ber. C 54.13 H 3.28 N 10.52 Gef. C 54.2 H 3.3 N 10.7

7.9-Dinitro-3-methyl-5-äthoxycarbonyl-5H-thiazolo[3.2-b]isochinolin (13): Aus **12**; Rohausb. 3.4 g. Man nimmt in DMSO (5 ccm/g; 80°) auf, verdünnt die Lösung mit heißem Methanol (10 ccm/g) und fällt zuerst mit heißem 35proz. Methanol (10 ccm/g) und dann mit warmem Wasser (3 ccm/g). Grüne, glänzende Kristalle, Ausb. 2.9 g (80%), Schmp. 205°.

C₁₅H₁₃N₃O₆S (363.3) Ber. C 49.58 H 3.61 N 11.57 S 8.82
Gef. C 49.9 H 3.7 N 11.9 S 8.9

8.10-Dinitro-12-äthoxycarbonyl-12H-isochinolino[2,3-a]chinolin (16): Aus **15**; Rohausb. 3.8 g. Man löst in DMSO (12 ccm/g; 80°) und fällt noch heiß mit heißem Methanol (12 ccm/g). Messingfarbene, glänzende Kristalle, Ausb. 3.7 g (94%), Schmp. 244°.

C₂₀H₁₅N₃O₆ (393.3) Ber. C 61.07 H 3.84 N 10.68 Gef. C 61.2 H 4.0 N 10.7

7.9-Dinitro-5-äthoxycarbonyl-2,3-dihydro-5H-thiazolo[3,2-b]isochinolin (19): Aus **18**. Das ausgefällte Produkt wird *nur* mit Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend nimmt man in wenig Chloroform auf und chromatographiert an Al₂O₃ (neutral) der Aktivitätsstufe V. Die gereinigte Verbindung löst man in DMSO (5 ccm/g; 80°) und fällt mit heißem 50proz. Methanol (5 ccm/g) wieder aus. Rotbraune Kristalle, Ausb. 1.6 g (46%), Schmp. 161°.

C₁₄H₁₃N₃O₆S (351.3) Ber. C 47.86 H 3.73 N 11.96 S 9.13
Gef. C 47.7 H 3.6 N 12.0 S 9.2

9-Nitro-3-methyl-7-methoxycarbonyl-5-äthoxycarbonyl-5H-thiazolo[3,2-b]isochinolin (22a): Aus **21a**. Die Cyclisierung wird auf dem siedenden Wasserbad durchgeführt (2 Stdn.). Rohausb. 3.2 g. Man löst in DMSO (5 ccm/g; 80°) und fällt noch heiß mit heißem Methanol (6 ccm/g). Metallisch glänzende, dunkelbraune Kristalle, Ausb. 2.4 g (64%), Schmp. 194°.

C₁₇H₁₆N₂O₆S (376.4) Ber. C 54.25 H 4.28 N 7.44 S 8.52
Gef. C 54.7 H 4.3 N 7.7 S 8.6

7-Nitro-3-methyl-9-methoxycarbonyl-5-äthoxycarbonyl-5H-thiazolo[3,2-b]isochinolin (22b): Aus **21b** wie vorstehend in 3 Stdn. Das Rohprodukt wird an Al₂O₃ (neutral) der Aktivitätsstufe I mit Chloroform chromatographiert. Die gereinigte Verbindung nimmt man in wenig DMSO (80°) auf, verdünnt die Lösung mit der gleichen Menge heißem Methanol und fällt das Produkt mit der doppelten Menge heißem 50proz. Methanol aus. Grünbraune Kristalle, Ausb. 1.3 g (35%), Schmp. 179°.

C₁₇H₁₆N₂O₆S (376.4) Ber. C 54.25 H 4.28 N 7.44 S 8.52
Gef. C 53.8 H 4.0 N 7.3 S 8.5

8-Nitro-10-methoxycarbonyl-12-äthoxycarbonyl-12H-isochinolino[2,3-a]chinolin (24a): Aus **23a**. Die Cyclisierung erfolgt auf dem siedenden Wasserbad in 2 Stdn.; Rohausb. 3.8 g. Man löst in DMSO (5 ccm/g; 80°) und fällt noch heiß mit heißem Methanol (5 ccm/g). Dunkelbraune Kristalle, Ausb. 3.0 g (74%), Schmp. 203—206°.

C₂₂H₁₈N₂O₆ (406.4) Ber. C 65.03 H 4.47 N 6.89 Gef. C 63.7 H 4.5 N 6.8

10-Nitro-8-methoxycarbonyl-12-äthoxycarbonyl-12H-isochinolino[2,3-a]chinolin (24b): Aus **23b** wie vorstehend in 3 Stdn.; Rohausb. 3.2 g. Man löst in DMSO (8 ccm/g; 80°) und fällt noch heiß mit heißem Methanol (8 ccm/g). Olivgrüne Kristalle, Ausb. 2.4 g (59%), Schmp. 233°.

C₂₂H₁₈N₂O₆ (406.4) Ber. C 65.03 H 4.47 N 6.89 Gef. C 64.8 H 4.4 N 6.7

[37/71]