

Hans Reimlinger, Willy R. F. Lingier und Robert Merényi

Synthesen kondensierter Triazine, I

## Reaktionen cyclischer Amidrazone mit $\alpha$ -Ketosäure-Derivaten

Aus Union Carbide European Research Associates, B-1180 Brüssel\*)

(Eingegangen am 19. April 1971)

Aus cyclischen Amidrazonen **1a—g** werden bei Raumtemperatur mit Brenztraubensäureester, Brenztraubensäure oder Benzoylameisensäure die entsprechenden Hydrazone **3** bereitet, die z. T. in siedendem Xylol oder Dichlorbenzol einer Cyclocondensation zu den entsprechenden *as*-Triazino-Derivaten (**8—11**) unterliegen. Anhand der Spektren wird versucht, für die isomeren Hydrazone Strukturzuordnungen zu treffen.

### Syntheses of Condensed Triazines, I

#### Reactions of Cyclic Amidrazones with $\alpha$ -Ketoacid Derivatives

The reaction of cyclic amidrazones **1a—g** with pyruvic ester, pyruvic acid or benzoylformic acid at room temperature leads to the corresponding hydrazones **3**. Some of them undergo cyclocondensation in boiling xylene or dichlorobenzene to give the corresponding *as*-triazino-derivatives (**8—11**). Attempts are made to assign structures to the isomeric hydrazones with the help of spectral data.

Cyclische Amidrazone sind Ausgangsprodukte für kondensierte Triazine, wie am Beispiel der Reaktion von 3-Hydrazino-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**1d**) mit Brenztraubensäure-äthylester (**2**) gefunden wurde<sup>1)</sup>. Wir beschreiben im folgenden weitere Synthesen mit **2**.

Beim Erhitzen cyclischer Amidrazone mit Säureestern, mit oder ohne Kondensationsmittel, entstehen die entsprechenden kondensierten *s*-Triazole<sup>2)</sup>. Beim Versuch, aus 1-Hydrazino-isochinolin (**1a**) und **2** 3-Acetyl-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**5**) zu bereiten, entstand bei Raumtemperatur zu 90% das Isochinolyl-(1)-hydrazon **3a**, das durch 20stdg. Erhitzen in Xylol zu 71% in 4-Oxo-3-methyl-4*H*-*as*-triazino-[3.4-*a*]isochinolin (**9**) übergeführt wurde, im Gegensatz zu offenkettigen Amidrazonen, bei denen Methyl-*s*-triazolo-Derivate entstehen<sup>3)</sup>.

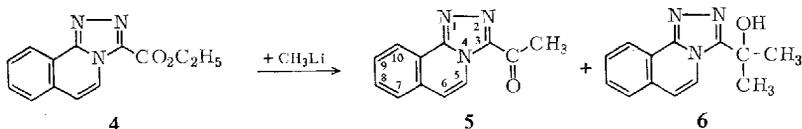
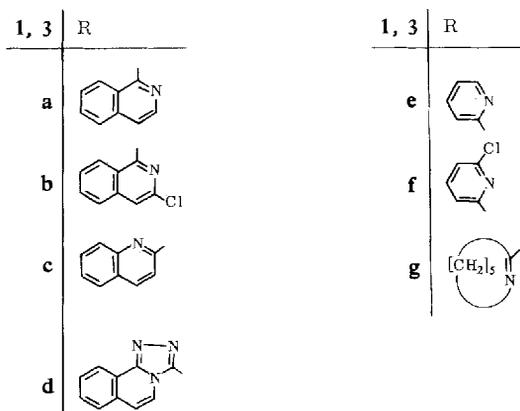
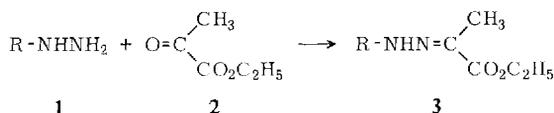
Unser Kondensationsprodukt **9** war verschieden von dem isomeren **5**, das aus 3-Äthoxycarbonyl-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**4**)<sup>2)</sup> und Methylolithium in Tetrahydrofuran neben 3- $[\alpha$ -Hydroxy-isopropyl]-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**6**) entstand.

\*) Anfrage nach Sonderdrucken bei H. R.: B-1180 Brüssel, Clos des Mésanges, 41, Belgien.

<sup>1)</sup> Über Reaktionen von **1d** wird demnächst gesondert berichtet, H. Reimlinger, W. R. F. Lingier, J. J. M. Vandewalle und R. Merényi.

<sup>2)</sup> H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle und W. R. F. Lingier, Chem. Ber. **103**, 1960 (1970).

<sup>3)</sup> H. Reimlinger, W. R. F. Lingier und J. J. M. Vandewalle, Chem. Ber. **104**, 639 (1971).

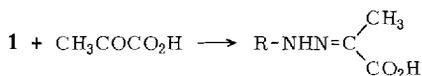


Die Strukturen von **5** und **6** wurden durch NMR-Spektren gesichert (s. Versuchsteil). Demnach fand unter den Reaktionsbedingungen keine Isomerisierung zum [5.1-*a*]-Derivat<sup>4)</sup> statt.

Als Vorstufen zur Synthese weiterer kondensierter *as*-Triazine bereiteten wir aus cyclischen Amidrazonen **1b–g** und **2** die entsprechenden Hydrazone **3b–g** mit Ausbeuten von 27–84%. Im Falle der Derivate **1e, f, g** isolierten wir zu 6–8% die Hydrazone **7a, b, c** der Brenztraubensäure, die auch unabhängig aus **1e, f, g** und Brenztraubensäure in Äther bereitet und mit Diazoäthan in die Äthylester **3e, f, g** übergeführt wurden. Die Bildung von **7a, b, c** führen wir zurück auf die Anwesenheit von Brenztraubensäure im Ausgangsprodukt **2**.

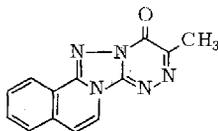
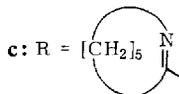
Der Bildung von **8** aus **1d**<sup>1)</sup> und von **9** aus **1a** entsprechend, fand beim Erhitzen der Hydrazone **3e** und **3g** in siedendem Xylol oder Dichlorbenzol Cyclokondensation zu den kondensierten *as*-Triazino-Derivaten **10** (51% Ausb.) bzw. **11** (42% Ausb.) statt. Lage und Intensität der IR-Carbonylabsorption der Isomeren **5** und **9** unterscheiden sich praktisch nicht (1682 bzw. 1680/cm). Die Carbonylfrequenzen der Verbindungen **8–11** liegen im Bereich von 1670 (**8**) bis 1690/cm (**11**). Aus dem Vergleich der NMR-Spektren von **8–11** mit dem Spektrum von **5** ging jedoch hervor, daß die  $\tau$ -Werte der Methyl-Protonen von **8–11** im Bereich von  $\tau$  7.42 bis 7.87 aufzufinden sind, während das Signal der Methyl-Protonen von **5** bei tieferem Feld liegt ( $\tau$  7.16).

<sup>4)</sup> Über Isomerisierungsreaktionen von *s*-Triazolo[3.4-*a*]isochinolininen wird demnächst gesondert berichtet, H. Reimlinger, W. R. F. Lingier und J. J. M. Vandewalle.

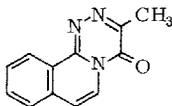


**7a:** R = Pyridyl-(2)-

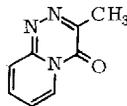
**b:** R = 6-Chlor-pyridyl-(2)-



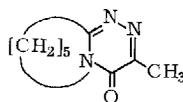
8



9



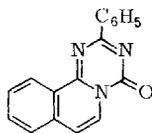
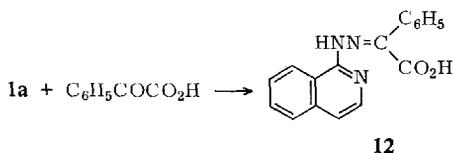
10



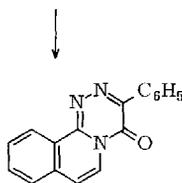
11

Am Beispiel des Hydrazons **7a** konnten wir zeigen, daß auch das Säurederivat beim Erhitzen in siedendem Dichlorbenzol der Cyclocondensation zu **10** unterliegt. Im Versuchsteil wird gezeigt, daß die Darstellung der kondensierten *as*-Triazine auch ohne Isolierung der Hydrazone möglich ist.

Das Phenyl-Derivat **14** (Carbonyl bei 1680/cm) wurde aus **1a** und Benzoylameisensäure über das Hydrazon **12** bereitet. Das isomere 4-Oxo-2-phenyl-4*H*-*s*-triazino-[2.1-*a*]isochinolin (**13**) (Carbonyl bei 1710/cm) wurde von uns bereits auf zwei unabhängigen Wegen dargestellt<sup>5)</sup>.



13

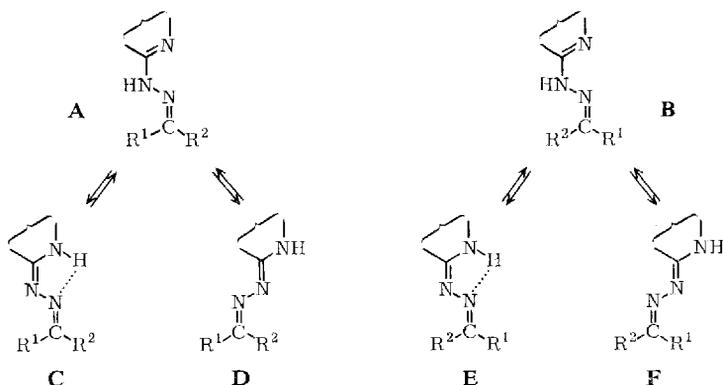


14

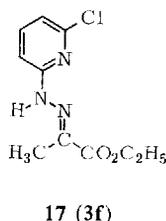
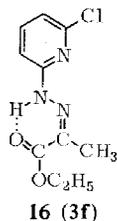
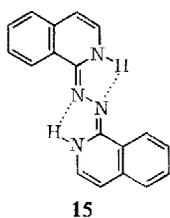
Die Hydrazone **3b**, **c**, **f** ließen sich nicht cyclocondensieren, was (im Falle von **3b** und **3f**) auf den Einfluß des Chlors oder (und) eine Bevorzugung der für die Cyclocondensation ungünstigen Konfiguration des Hydrazons zurückgeführt werden könnte. **3c** und **3f** erfuhren in siedendem Xylol eine teilweise Isomerisierung.

<sup>5)</sup> Vorgetragen von *H. Reimlinger* während des 3. Symposiums über die Chemie heterocyclischer Verbindungen in Brno, Tschechoslowakei, September 1969; *H. Reimlinger*, Chem. Ber. **104**, 2801 (1971), nachstehend.

Für Amidrazon-hydrazone gibt es theoretisch 2 Paare stabiler Konfigurationen, die sich von der *syn*-Form **A** bzw. *anti*-Form **B** durch Tautomerie ableiten<sup>6)</sup>. Aus der *syn*-Form resultieren die *cis-cis*- (**C**) und die *trans-trans*-Form (**D**), aus der *anti*-Form die *trans-cis*- (**E**) bzw. *cis-trans*-Form (**F**).



Aus dem Unterschied der Kopplungskonstanten  $J_{3,4}$  von **1a** und *N,N'*-Di-[isochinolinyl-(1)]-hydrazin (**15**) geht eindeutig hervor<sup>7)</sup>, daß **1a** in Dimethylsulfoxid als Isochinolin-Derivat ( $J_{3,4} = 5.6$  Hz) vorliegt. **15** dagegen weist sich als 1,2-Dihydro-Derivat ( $J_{3,4} = 7.1$  Hz) aus. Die Kopplungskonstante  $J_{3,4}$  von **3a** beträgt 7 Hz, womit der gelben Verbindung – als 1,2-Dihydro-Derivat – eine der Azinstrukturen **C–F** zuzuordnen ist. Die breite NH-Bande (3580–2640/cm) im IR-Spektrum von **3a** zeigte keine Veränderung bei hoher Verdünnung in Tetrachlorkohlenstoff und damit eine intramolekulare Wasserstoffbrücke an, wie sie nur bei den Strukturen **C** und **E** vorliegen kann ( $R^1 = \text{CH}_3$ ). Eine Unterscheidung zwischen den beiden Stereoisomeren **C** und **E** ist jedoch mit Hilfe der Spektren nicht möglich.



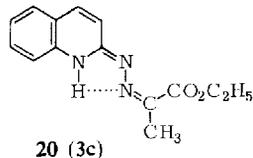
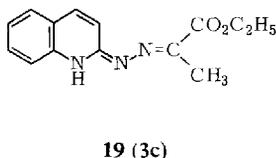
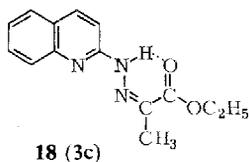
Die Kopplungskonstante  $J_{5,6}$  von **3e** beträgt 4.5 Hz in Übereinstimmung mit anderen Pyridyl-(2)-Derivaten<sup>7)</sup>, was die Zahl der möglichen Strukturen auf zwei einschränkt. Bei  $R^1 = \text{CH}_3$  besitzt die *anti*-Form **B** die Möglichkeit zur Ausbildung einer intramolekularen 6-Ring-Wasserstoffbrücken-Bindung, wie wir sie bei **16** vorfinden. Der  $\tau$ -Wert des NH-Signals von **3e** ( $\tau_{\text{NH}} = 0.3$ ) läßt jedoch vermuten, daß eine solche nicht vorliegt, sondern die *syn*-Form **A**.

<sup>6)</sup>  $R^1 =$  Bezugsgruppe.

<sup>7)</sup> H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle, G. S. D. King, W. R. F. Lingier und R. Merényi, Chem. Ber. **103**, 1918 (1970).

Zur Unterscheidung der Isomeren von **3f** steht uns wegen des Chlors in 6-Stellung die Kopplungskonstante  $J_{5,6}$  nicht zur Verfügung. Die Übereinstimmung der UV-Spektren beider Isomeren (**16** und **17**) mit dem UV-Spektrum von **3e** (eine breite Hauptbande zwischen 306 und 326 nm) zeigt jedoch, daß es sich ebenfalls um Pyridyl-(2)-Derivate, d. h. um die Isomeren **A** und **B** handelt. Dem schwererlöslichen Isomeren mit niedrigerem Schmp. ( $99-101^\circ$ ) und intramolekularer Wasserstoffbrücke ( $\tau_{\text{NH}} -2.0$ ) ist die *anti*-Konfiguration **16** zuzuordnen. Das Isomere mit dem höheren Schmp. ( $147-149^\circ$ ) besitzt die *syn*-Konfiguration **17** ( $\tau_{\text{NH}} -0.8$ ). Die Strukturen **A**, **C** und **D** weisen die günstige Konfiguration der Carboxylgruppe für eine Cyclokondensation auf. Die *syn*-Form von **3e** wurde beim Erhitzen in siedendem Xylol nicht verändert, unterlag jedoch im höhersiedenden Dichlorbenzol der Cyclokondensation zu **10**. Die *syn*-Form von **3f** (**17**) dagegen erfuhr unter gleichen Bedingungen anstelle der Cyclokondensation eine teilweise Isomerisierung in die *anti*-Form **16**. Nach 20 Std. isolierten wir ein Gemisch *syn/anti* im Verhältnis 3 : 1.

Bei der Bereitung von **3e** aus **1c** und **2** bei Raumtemperatur entstand nur ein Hydrazon, das sich bei 48stdg. Erhitzen in siedendem Xylol teilweise isomerisierte. Dabei entstand ein ca. 1 : 1-Gemisch zweier Isomere, zu dem wir auch durch Erhitzen des anderen Isomeren unter gleichen Bedingungen gelangten. Die Unterschiede der Kopplungskonstanten  $J_{3,4}$  von Chinolyl-(2)-Derivaten (z. B. 2-Chlor-chinolin  $J_{3,4} = 9$  Hz) und 1,2-Dihydro-chinolin (z. B. Carbostyryl  $J_{3,4} = 9.5$  Hz) sind zu gering, um als Kriterium für die Strukturzuordnung der beiden Isomeren zu dienen (Kopplungskonstante  $J_{3,4} = 9$  Hz für beide Isomere). Charakteristisch ist dagegen der niedrige  $\tau$ -Wert des NH-Protons ( $\tau_{\text{NH}} -2.0$ ) im NMR-Spektrum des niedriger schmelzenden Isomeren, den wir analog zu **16** auf eine 6-Ring-Wasserstoffbrücke zurückführen, die nur in der *anti*-Form **B** (**18**) möglich ist. Aufgrund der Verschiedenheit der UV-Spektren (s. Versuchsteil) schreiben wir dem blaßgelben Isomeren die Struktur eines 1,2-Dihydro-Derivates zu, und zwar **E** (**19**) oder **F** (**20**), bei denen die Stellung der Carboxylgruppe eine Cyclokondensation nicht zuläßt.



## Beschreibung der Versuche

(Mitarbeit von F. Billiau und M. A. Peiren)

Die Schmp. sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden von Herrn F. E. Goes in unserem Institut nach der Ultramikro-Schnellmethode<sup>8)</sup> durchgeführt. Die Registrierung der IR-Spektren geschah mit einem Perkin-Elmer-Gerät PE 21, die der NMR-Spektren mit einem Varian-Gerät A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard) und die der UV-Spektren mit einem Cary 14-Gerät.

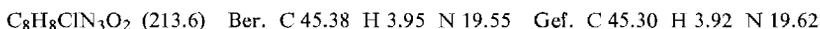
*Hydrazone des Brenztraubensäure-äthylesters (3a, b, c, e, f)*

*Allgemeine Arbeitsweise:* Zur Lösung des Hydrazins **1a, b, c, e, f** in Methanol oder Äther fügte man bei Raumtemp. die äquimolare Menge Brenztraubensäure-äthylester (**2**). Nach

<sup>8)</sup> W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

24 Stdn. filtrierte man ab und kristallisierte **3a**, **3b** und **19** bzw. **20** (= **3c**) aus dem in der Tab. angegebenen Solvens um. Im Falle von **1e** und **f** bestand der Niederschlag aus **7a** bzw. **7b**. Das Filtrat dampfte man ein und kristallisierte den Rückstand aus dem in der Tab. angegebenen Solvens um.

*Brenztraubensäure-[6-chlor-pyridyl-(2)-hydrazon]* (**7b**): Aus 7.2 g (50 mMol) *6-Chlor-2-hydrazino-pyridin* (**1f**) und 4.4 g (50 mMol) *Brenztraubensäure* wie oben. Ausb. 6.0 g (55%) vom Schmp. 202–206° (Wasser).



Tab. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysenwerte der dargestellten Hydrazone des Brenztraubensäure-äthylesters

Brenztraubensäure-äthylester-	Ausb. %	Schmp. (Solvens)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
-[isochinolyl-(1)-hydrazon] ( <b>3a</b> )	90	103–106° (Methanol)	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (257.3)	Ber. 65.35 5.88 16.33 Gef. 64.83 5.91 16.42
-[3-chlor-isochinolyl-(1)-hydrazon] ( <b>3b</b> )	45	173–175° (Benzol/Petroläther)	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (291.7)	Ber. 57.64 4.84 14.40 Gef. 57.72 4.76 14.45
-[pyridyl-(2)-hydrazon] ( <b>3e</b> )	73*)	72–74° (Cyclohexan)	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (207.2)	Ber. 57.96 6.32 20.28 Gef. 57.75 6.36 20.61
-[6-chlor-pyridyl-(2)-hydrazon] ( <b>17</b> ≡ <b>3f</b> )	60**)	147–149° (Methanol)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (241.7)	Ber. 49.70 5.00 17.39 Gef. 49.42 5.19 17.24
-[chinolyl-(2)-hydrazon] ( <b>19</b> bzw. <b>20</b> ≡ <b>3c</b> )	84	137–138° (Benzol)	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (257.3)	Ber. 65.35 5.88 16.33 Gef. 65.61 6.17 15.92

**3g** siehe unten bei **11**.

\*) Mit 6% **7a**. \*\*) Mit 7% **7b**.

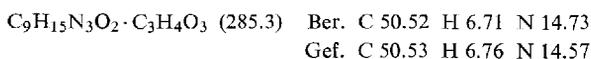
**3a**-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ –0.6 (breit; NH), 1.56 (m; 8-H), 2.26–2.75 (m; 5-H, 6-H, 7-H), 2.78 (d; 3-H), 3.54 (d; 4-H), 5.75 (q; CH<sub>2</sub>), 7.97 (s; CH<sub>3</sub>) und 8.68 (t; CH<sub>3</sub>) im Verhältnis 1:1:3:1:1:2:3:3; J<sub>3,4</sub> = 7 Hz. — IR (CCl<sub>4</sub>): 3580–2640/cm. — UV (Äthanol): λ<sub>max</sub> 407 und Schulter bei 427 nm (ε = 19500 und 16300).

**3e**-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ –0.3 (breit; NH), 1.77 (d; 6-H), 2.25 (t; 4-H), 2.71 (d; 3-H), 3.08 (m; 5-H), 5.78 (q; CH<sub>2</sub>), 7.86 (s; CH<sub>3</sub>) und 8.70 (t; CH<sub>3</sub>) im Verhältnis 1:1:1:1:1:2:3:3; J<sub>5,6</sub> = 4.5 Hz; J<sub>4,6</sub> = 1.5; J<sub>3,4</sub> = 8; J<sub>3,5</sub> = 1; J<sub>4,5</sub> = 7.5. — UV (Äthanol): λ<sub>max</sub> 306 nm (ε = 23000) (breit).

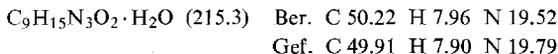
**17** (**3f**)-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ –0.8 (breit; NH), 2.16 (t; 4-H), 2.70 (d; 3-H), 2.95 (d; 5-H), 5.72 (q; CH<sub>2</sub>), 7.84 (s; CH<sub>3</sub>) und 8.72 (t; CH<sub>3</sub>) im Verhältnis 1:1:1:1:1:2:3:3; J<sub>3,4</sub> = 8 Hz; J<sub>4,5</sub> = 7.5. — UV (Äthanol): λ<sub>max</sub> 309 nm (ε = 31600) (breit).

**19** bzw. **20** (**3c**)-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ –0.8 (breit; NH), 1.84 (d; 4-H), 2.15–3.2 (m; 3-H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H), 5.75 (q; CH<sub>2</sub>), 7.83 (s; CH<sub>3</sub>) und 8.68 (t; CH<sub>3</sub>) im Verhältnis 1:1:5:2:3:3; J<sub>3,4</sub> = 9 Hz. — UV (Äthanol): λ<sub>max</sub> 205 nm (ε = 25200), 219 (19900), 306 (21000) und 414 (4170).

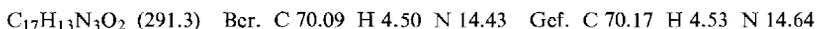
*2-[(1-Carboxy-äthyliden)-hydrazino]-4.5.6.7-tetrahydro-3H-azepin* (**7c**): Aus 5.1 g (40 mMol) *2-Hydrazino-4.5.6.7-tetrahydro-3H-azepin* (**1g**) und 3.5 g (40 mMol) *Brenztraubensäure* wie oben. Der Niederschlag bestand aus 1.3 g (11%) **7c**, das mit 1 Mol Brenztraubensäure kristallisierte. Zers.-P. 170–180° (Acetonitril).



Aus dem Filtrat wurden 2.0 g (25%) **7c** isoliert, das mit 1 Mol Wasser kristallisierte. Zers.-P. 123° (Wasser).

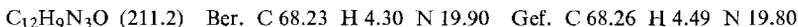


*Benzoylameisensäure-[isochinolyl-(1)-hydrazon]* (**12**): Aus 8.0 g (50 mMol) *1-Hydrazinoisochinolin* (**1a**) und 8.2 g (55 mMol) *Benzoylameisensäure*. Ausb. 13.0 g (89%) vom Zers.-P. 204–205° (Pyridin).

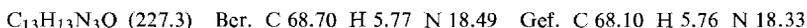


*Reaktion der Brenztraubensäure-hydrzone mit Diazoäthan*: Zur Suspension der *Hydrzone* (**7a–c**) fügte man *Diazoäthan* in Äther in großem Überschuß. Nach 20 Stdn. dampfte man ein und kristallisierte die *Brenztraubensäure-äthylester-hydrzone* (**3e**, **17** = **3f** und **3g**) aus den in der Tab. angegebenen Lösungsmitteln um. Die Produkte wurden durch IR-Vergleich identifiziert.

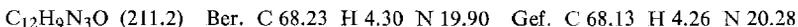
*3-Acetyl-s-triazolo[3.4-a]isochinolin* (**5**) und *3-[α-Hydroxy-isopropyl]-s-triazolo[3.4-a]isochinolin* (**6**): Zu 1.7 g (7 mMol) *3-Äthoxycarbonyl-s-triazolo[3.4-a]isochinolin* (**4**)<sup>23</sup> in 150 ccm Tetrahydrofuran fügte man bei –5° unter Stickstoff 4.8 ccm 1.74 *n*-Methylithium in Äther (8.4 mMol). Man erwärmte langsam auf Raumtemp., fügte wenig Wasser zu und dampfte ein. Den Rückstand löste man in Chloroform, zog das Solvens ab und chromatographierte an Silicagel in Isopropylalkohol/Äthylacetat/Cyclohexan (2 : 1 : 7). 1. Fraktion: 0.60 g (40%) **5**, Schmp. 165–167°. — IR (KBr): 1682/cm (CO). — NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ 1.16 (d; 5-H), 1.34 (m; 10-H), 1.85–2.35 (m; 7-H, 8-H, 9-H), 1.45 (d; 6-H) und 7.16 (s; CH<sub>3</sub>) im Verhältnis 1 : 1 : 3 : 1 : 3; *J*<sub>5,6</sub> = 7.5 Hz.



2. Fraktion: 0.20 g (12%) **6**, Schmp. 245–247°. — NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ 1.46 (m, 5-H, 10-H), 2.0–2.5 (m, 7-H, 8-H, 9-H), 2.78 (d, 6-H), 4.26 (breit, OH) und 8.24 (s, CH<sub>3</sub>) im Verhältnis 2 : 3 : 1 : 1 : 6. *J*<sub>5,6</sub> = 7.2 Hz.

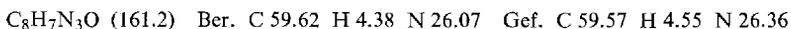


*4-Oxo-3-methyl-4H-as-triazino[3.4-a]isochinolin* (**9**): 5.0 g (19 mMol) **3a** in 100 ccm Xylol erhitzte man 20 Stdn. unter Rückfluß, dampfte ein und kristallisierte den Rückstand aus Methanol um. 2.9 g (71%), Schmp. 227–229°. — IR (KBr): 1680/cm (CO). — NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ 1.05 (m; 11-H), 1.57 (d; 6-H), 1.84–2.33 (m; 8-H, 9-H, 10-H), 2.48 (d; 7-H) und 7.42 (s; CH<sub>3</sub>) im Verhältnis 1 : 1 : 3 : 1 : 3; *J*<sub>6,7</sub> = 8 Hz.



#### *4-Oxo-3-methyl-4H-pyrido[2.1-c]-as-triazin* (**10**)

a) 2.0 g (10 mMol) **3e** in 100 ccm Dichlorbenzol erhitzte man 20 Stdn. unter Rückfluß, zog das Solvens ab und kristallisierte aus Benzol um: 0.80 g (51%), Schmp. 184–186°. — IR (KBr): 1680/cm (CO). — NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): τ 1.29 (m; 6-H), 1.9–2.3 (m; 8-H, 9-H), 2.64 (m; 7-H) und 7.48 (s; CH<sub>3</sub>) im Verhältnis 1 : 2 : 1 : 3.



b) Aus 1.0 g (5.6 mMol) **7a** wie oben. Ausb. 0.30 g (33%) **10**. Identifiziert durch IR-Vergleich.

#### *4-Oxo-3-methyl-7.8.9.10-tetrahydro-4H.6H-as-triazino[4.3-a]azepin* (**11**)

a) *2-[(1-Äthoxycarbonyl-äthyliden)-hydrazino]-4.5.6.7-tetrahydro-3H-azepin* (**3g**): Zu 6.3 g (50 mMol) **1g** in 100 ccm Äther fügte man bei 0° 5.8 g (50 mMol) *Brenztraubensäure-äthylester* (**2**). Nach 20 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. filtrierte man 0.5 g (8%) **7c** ab, zog das

Solvens i. Vak. ab und chromatographierte den Rückstand in Isopropylalkohol/Äthylacetat/Cyclohexan (2:1:7) an Silicagel. 1. Fraktion: 3.0 g (27%) **3g**, farbl. Flüssigkeit, durch NMR und IR charakterisiert. — IR (Film): 1670/cm (CO). — NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\tau$  2.94 (breit; NH), 5.86 (q; CH<sub>2</sub>), 6.75 (m; 7-CH<sub>2</sub>), 7.54 (m; 3-CH<sub>2</sub>), 7.96 (s; CH<sub>3</sub>), 8.4 (m; 4-CH<sub>2</sub>, 5-CH<sub>2</sub>, 6-CH<sub>2</sub>) und 8.78 (t, CH<sub>3</sub>) im Verhältnis 1:2:2:2:3:6:3.

2. Fraktion: 2.5 g (39%) **11**, Schmp. 80° (Cyclohexan). Charakterisierung s. unten.

b) **11**: 1.5 g (7 mMol) **3g** in 50 cm Dichlorbenzol erhitzte man 16 Stdn. unter Rückfluß, zog das Solvens ab und kristallisierte aus Cyclohexan um: 0.50 g (42%) **11**, Schmp. 80°. — IR (KBr): 1690/cm (CO). — NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\tau$  5.8 (m; 6-CH<sub>2</sub>), 7.04 (m; 10-CH<sub>2</sub>), 7.73 (s; CH<sub>3</sub>) und 8.3 (m; 7-CH<sub>2</sub>, 8-CH<sub>2</sub>, 9-CH<sub>2</sub>) im Verhältnis 2:2:3:6.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O (179.2) Ber. C 60.31 H 7.31 N 23.45 Gef. C 60.11 H 7.23 N 23.55

**10** und **11** aus **1e** bzw. **1g**: Man verfährt wie bei der Darstellung von **3e** bzw. **g**. Nach Abziehen des Solvens sublimierte man die Rückstände i. Vak. **10**: Ausb. 35%, Subl.-P. 0,001 180°; **11**: Ausb. 80%, Subl.-P. 0,001 132—134°. Identifizierung jeweils durch IR-Vergleich.

4-Oxo-3-phenyl-4H-as-triazino[3,4-a]isochinolin (**14**): 6.0 g (21 mMol) **12** in 220 cm Butanol erhitzte man 72 Stdn. unter Rückfluß, filtrierte bei Raumtemp. ab und kristallisierte aus Butanol um: 3.5 g (62%), Schmp. 217—219°. — IR (KBr): 1680/cm (CO).

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (273.3) Ber. C 74.71 H 4.06 N 15.38 Gef. C 75.23 H 4.16 N 15.21

Isomerisierung von **19** (**3c**) bzw. **20** (**3c**): 1.0 g (3.9 mMol) **19** bzw. **20** in 25 cm Xylol erhitzte man 60 Stdn. unter Rückfluß und unter Stickstoff, zog das Solvens i. Vak. ab und kristallisierte aus Acetonitril um. 1. Fraktion: 0.3 g **18** (**3c**) vom Schmp. 120°. Die Mutterlaugen dampfte man ein und chromatographierte in Benzol an Silicagel. 2. Fraktion: 0.1 g **18** vom Schmp. 120°, mit 1. Fraktion vereinigt. — NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\tau$  —2.0 (breit; NH), 1.84 (d; 4-H), 2.15—3.2 (m; 3-H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H), 5.70 (q; CH<sub>2</sub>), 7.86 (s; CH<sub>3</sub>) und 8.68 (t; CH<sub>3</sub>) im Verhältnis 1:1:5:2:3:3;  $J_{3,4} = 9$  Hz. — UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  206 nm ( $\epsilon$  30400), 224 (20900), 340 (25900), 350 (26000). — 3. Fraktion: mit Chloroform eluiert, 0.4 g **19** bzw. **20** vom Schmp. 135°; identifiziert durch IR-Vergleich.

Isomerisierung von **18** (**3c**): 2.5 g (10 mMol) **18** ergaben, wie oben erhitzt und aufgearbeitet: 1.0 g **18** und 0.75 g **19** bzw. **20**; identifiziert durch IR-Vergleich.

Isomerisierung von **17** (**3f**): 2.0 g (8.3 mMol) **17** in 25 cm Xylol erhitzte man 20 Stdn. unter Rückfluß und unter Stickstoff, zog das Solvens i. Vak. ab und kristallisierte 3mal aus Methanol um: 0.40 g (20%) **16** (**3f**), Schmp. 99.5—101°. — NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\tau$  —2.0 (breit; NH), 2.20 (t; 4-H), 2.73 (d; 3-H), 2.98 (d; 5-H), 5.72 (q; CH<sub>2</sub>), 7.82 (s; CH<sub>3</sub>) und 8.71 (t; CH<sub>3</sub>) im Verhältnis 1:1:1:1:2:3:3;  $J_{3,4} = 8$  Hz,  $J_{4,5} = 8$ . — UV (Chloroform):  $\lambda_{\max}$  326 nm ( $\epsilon = 25200$ ) (breit).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (241.7) Ber. C 49.70 H 5.00 N 17.39 Gef. C 49.42 H 4.78 N 17.55

Das Filtrat dampfte man ein: 1.2 g **17**; identifiziert durch IR-Vergleich.

[150/71]