

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

Kondensierte Isochinoline, IV¹⁾

Synthesen mit 3-Brom- und 3-Hydrazino-*s*-triazolo[3.4-*a*]-isochinolin

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

(Eingegangen am 12. Juli 1971)

■
Aus 3-Brom-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**2**) oder dem unsubstituierten *s*-Triazolo[3.4-*a*]isochinolin und Butyllithium entsteht die bei -70° stabile 3-Lithium-Verbindung **4**, die wie das MgBr-Salz **3** bei Raumtemperatur unter Spaltung des Triazolrings in 1-Amino-isochinolin übergeht. Aus **2** und Anthranilsäure wird 13-Oxo-13*H*-isochino[1'.2':3.4]-*s*-triazolo[5.1-*b*]chinazolin (**13**) bereitet. *N*-Acyl-Derivate von 3-Hydrazino-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**14**) lassen sich nicht cyclocondensieren. **14** liefert mit Brenztraubensäureester *via* Hydrazon **19** das 11-Oxo-10-methyl-11*H*-*as*-triazino[4'.3':1.5]-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**20**). Der thermische Zerfall von 3-Azido-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**22**) in Anilin führt zum Benzolazo-Derivat **23**.

Condensed Isoquinolines, IV¹⁾

Syntheses with 3-Bromo- and 3-Hydrazino-*s*-triazolo[3.4-*a*]isoquinoline

3-Bromo-*s*-triazolo[3.4-*a*]isoquinoline (**2**) or the unsubstituted *s*-triazolo[3.4-*a*]isoquinoline react with butyl lithium to afford the 3-lithio compound **4**, which is stable at -70° and decomposes like the MgBr-salt at room temperature with cleavage of the triazolo ring to form 1-aminoisoquinoline. From **2** and anthranilic acid 13-oxo-13*H*-isoquino[1'.2':3.4]-*s*-triazolo[5.1-*b*]quinazoline (**13**) is obtained. *N*-acyl derivatives of 3-hydrazino-*s*-triazolo[3.4-*a*]isoquinoline (**14**) cannot be cyclocondensed. **14** reacts with ethyl pyruvate to give *via* hydrazone **19** 11-oxo-10-methyl-11*H*-*as*-triazino[4'.3':1.5]-*s*-triazolo[3.4-*a*]isoquinoline (**20**). The thermal decomposition of 3-azido-*s*-triazolo[3.4-*a*]isoquinoline (**22**) in aniline leads to the phenylazo-derivative **23**.

■
In einer früheren Mitteilung²⁾ führten wir die Vielfalt der Darstellungsmethoden von *s*-Triazolo[3.4-*a*]isochinolin auf einige generelle Schemata zurück. 3-Brom- (**2**), 3-Hydrazino- (**14**), 3-Amino-, 3-Oxo-2.3-dihydro- und 3-Thioxo-2.3-dihydro-Derivate sind Schlüsselverbindungen für weitere Synthesen. Ihre Darstellung, sowie ihre Reaktionen, die z.T. zu neuen Heterocyclen führten, werden in dieser und nachfolgenden Mitteilungen beschrieben.

*) Anfrage nach Sonderdrucken bei H. R., B-1160 Brüssel, Clos des Mésanges, 41, Belgien.

¹⁾ III. Mitteil.: H. Reimlinger, J.-M. Gilles, G. Anthoine, J. J. M. Vandewalle, W. R. F. Lingier, E. de Kuiter, R. Merényi und A. Hubert, Chem. Ber. 104, 3925 (1971), vorstehend.

²⁾ H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle und W. R. F. Lingier, Chem. Ber. 103, 1960 (1970). I. Mitteil.

Reaktionen des 3-Brom-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolins (2)

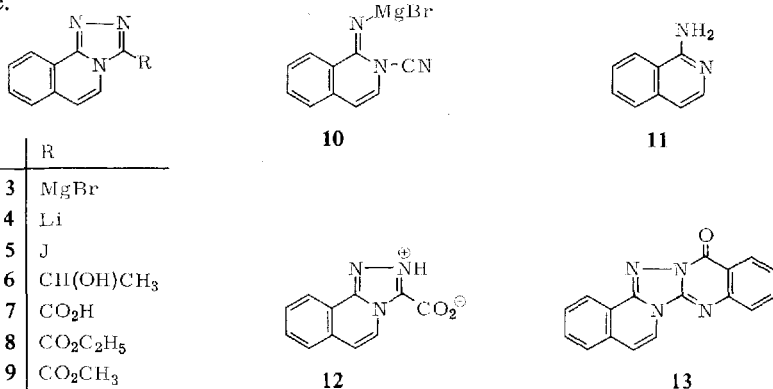
Sidhu et al.³⁾ stellten bereits 3-Chlor-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin dar und zeigten, daß das Chloratom gegen Alkoxy-, Alkylamino- oder Arylamino-Gruppen nucleophil austauschbar ist. In der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ wurde die Darstellung des 3-Brom-Derivates (2) aus unsubstituiertem *s*-Triazolo[3.4-*a*]isochinolin (1) beschrieben. Dabei entstand das 3.5.6-Tribrom-5.6-dihydro-Derivat als Nebenprodukt. Bei der Bromierung in Methanol (anstelle von Tetrachlorkohlenstoff) -- der Bromierung von *s*-Triazolo[4.3-*a*]pyridin entsprechend⁴⁾ -- erhielten wir jedoch 2 in 56proz. Ausbeute⁵⁾.



Nach *Potts* et al.⁴⁾ verläuft die Reaktion von 3-Brom-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyridin mit Butyllithium undefiniert. Wir fanden, daß 2 mit Magnesium/Äthylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran reagiert; 3stdg. Rückflußkochen führte zur Spaltung des Triazolringes. Wir isolierten 14% 1-Amino-isochinolin (11) als einziges kristallines Produkt.

Wir vermuten eine Ringöffnung zwischen N-1 und N-2 zum MgBr-Salz 10 des 1-Imino-2-cyan-1.2-dihydro-isochinolins, das bei der Hydrolyse in 11 und Cyanat zerfällt.

s-Triazolo[3.4-*a*]isochinolyli-(3)-lithium (4), dargestellt aus 2 und Butyllithium bei -70° , zersetzte sich bei Raumtemperatur. Nachfolgende Hydrolyse lieferte 11 in 49proz. Ausbeute wiederum als einziges kristallines Produkt. Die Beobachtung des H/D-Austausches in 3-Stellung von 1⁶⁾ veranlaßte uns, 4 direkt aus 1 und Butyllithium bei -70° zu bereiten⁵⁾; 4 ist bei dieser Temperatur längere Zeit haltbar. Aus 4 erhielten wir mit Brom⁵⁾ oder mit Bromcyan bei -70° 2 zu 64% bzw. 54%. Mit Jod isolierten wir 45% 3-Jod-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (5), mit Acetaldehyd 48% des Hydroxyäthyl-Derivates 6 und mit CO₂ das Li-Salz der instabilen 3-Carbonsäure (7), die sofort mit Diazomethan in den stabilen Methylester (9) übergeführt wurde.



³⁾ G. S. Sidhu, S. Naqui und D. S. Iyengar, Indian J. Chem. 3, 158 (1966).

⁴⁾ K. T. Potts, H. R. Burton und S. K. Roy, J. org. Chemistry 31, 265 (1966).

⁵⁾ H. Reimlinger, Chem. Ber. 103, 1900 (1970).

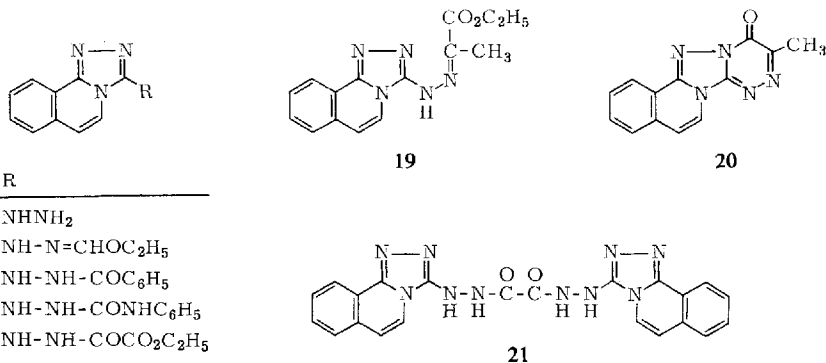
⁶⁾ H. Reimlinger, W. R. F. Lingier und R. Merényi, Chem. Ber. 103, 3817 (1970).

Beim Erwärmen von **7** sowie bei der alkalischen Verseifung des Äthylesters **8**²⁾ und anschließendem Umkristallisieren aus verd. Salzsäure trat — vielleicht *via* Zwitterion **12**⁷⁾ — Decarboxylierung ein, im Einklang mit dem sauren Charakter des Protons in 3-Stellung⁶⁾.

In siedendem Butanol kondensierte **2** mit Anthranilsäure zum 13-Oxo-13*H*-isochino[1'.2':3.4]-*s*-triazolo[5.1-*b*]chinazolin (**13**). Das NMR-Spektrum von **13** erwies sich als komplex und zeigte nur Signale im Bereich aromatischer Protonen, die nicht in CF₃CO₂D austauschbar waren. Die infrarote Carbonylabsorption trat bei 1690/cm auf. Die Kondensationsreaktion verlief recht langsam; nach 16 Stdn. isolierten wir 17% **13**, neben 70% **2**.

Reaktionen des 3-Hydrazino-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolins (**14**)

Ein präparativ bedeutsames Substitutionsprodukt von **2** ist 3-Hydrazino-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**14**), über dessen Darstellung und Überführung in die 3-Azido-Verbindung **22** bereits berichtet wurde⁵⁾. Aus **14** bereiteten wir die Verbindungen **15**—**17** mit der Absicht, daraus Derivate mit einem weiteren kondensierten Triazolring darzustellen. So entstand mit Orthoameisensäureester zu 70% das Äthoxymethylen-Derivat **15**, mit Benzoylchlorid in Pyridin zu 60% das Benzoyl-Derivat **16** und mit Phenylisocyanat zu 63% das Derivat **17** des Semicarbazids. Ihre charakteristischen Spektraldaten sind im Versuchsteil aufgeführt. Sämtliche Versuche der Anellierung eines weiteren Triazolringes verliefen negativ⁸⁾. Cyclokondensationen zum anellierten 6-Ring ließen sich jedoch durchführen.



Die Umsetzung von **14** mit Brenztraubensäure-äthylester⁹⁾ in Methanol bei Raumtemperatur lieferte 90% des Hydrazons **19**. Aus dessen NMR-Spektrum ging hervor

⁷⁾ Ähnliche Systeme: siehe *P. Dyson* und *D. L. Hammick*, *J. chem. Soc. [London]* **1937**, 1724; *M. R. F. Ashworth*, *R. P. Daffern* und *D. L. Hammick*, ebenda **1939**, 809; *B. R. Brown* und *D. L. Hammick*, ebenda **1949**, 173, 659; *B. R. Brown*, ebenda **1949**, 2577; *H. Schenkel* und *M. Schenkel*, *Helv. chim. Acta* **31**, 514 (1948); *H. Schenkel* und *R. Mory*, ebenda **33**, 16 (1950).

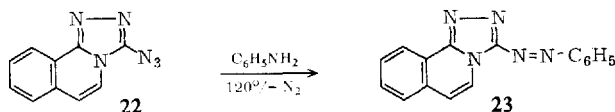
⁸⁾ Vor kurzem gelang uns jedoch die Anellierung eines Fünfringes durch Thermolyse von 3-[Benzotriazolyl-(1)]-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin in Polyphosphorsäure bei 150°; *A. J. Hubert* und *H. Reimlinger*, *Chem. Ber.* **103**, 2828 (1970).

⁹⁾ Über weitere Reaktionen cyclischer Amidrazone mit α -Ketoestern, sowie Isomeren der Hydrazone aus cyclischen Amidrazonen s. *H. Reimlinger*, *W. R. F. Lingier* und *R. Merényi*, *Chem. Ber.* **104**, 2793 (1971).

(s. Versuchsteil), daß ein Isomerengemisch⁹⁾ (2 : 3) vorlag, das nicht weiter untersucht wurde. In siedendem Xylol wurde **19** mit 35% Ausbeute zum 11-Oxo-10-methyl-11*H*-*as*-triazino[4'.3':1.5]-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**20**) cyclokondensiert, das eine infrarote Carbonylbande bei 1690/cm aufwies. Im NMR-Spektrum (in DMSO bei 100° wegen Schwerlöslichkeit) traten Signale von 6 aromatischen Protonen auf sowie die Resonanzen der Methylprotonen (τ 6.95 ppm), deren Lage in den Bereich fällt, der bei den übrigen kondensierten Methyl-*as*-triazinen beobachtet wurde, und der bei höherem Feld liegt als die Methylresonanz der isomeren, kondensierten Acetyltriazole⁹⁾. Keines der Protonen wurde in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ durch Deuterium ausgetauscht.

Aus äquimolaren Mengen von **14** und Oxalsäure-diäthylester entstand zu 68% das Carbohydrazid **21**, während bei großem Überschuß an Oxalsäureester mit 80proz. Ausbeute der Hydrazidester **18** bereitet wurde. Im Gegensatz zum Hydrazidester des Isochinolins⁹⁾ ließ sich **18** nicht zum entsprechenden Dioxo-*as*-triazino-Derivat cyclokondensieren¹⁰⁾.

Es sei noch die Reaktion des 3-Azido-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolins (**22**)⁵⁾ mit Anilin erwähnt. Bei 120° in Anilin als Solvens entstand das rostbraune Benzolazo-Derivat **23** in 19proz. Ausbeute (Spektraldaten im Versuchsteil).



Herrn Dipl.-Ing. R. Merényi danken wir für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Reaktionen mit 3-Brom-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**2**)

1-Amino-isochinolin (**11**) aus **2**

a) 4.9 g (20 mMol) **2** in 150 ccm Tetrahydrofuran (destilliert über Lithiumaluminiumhydrid) tropfte man zu Äthylmagnesiumbromid aus 10 mMol Äthylbromid und 0.52 g (22 mg-Atom) Magnesium in siedendem Tetrahydrofuran. Danach erhitzte man noch 3 Std. unter Rückfluß, säuerte nach dem Abkühlen mit 2*n* HCl an und dampfte i. Vak. ein. Den Rückstand machte man mit 10proz. Natronlauge alkalisch, extrahierte mit Methylenchlorid und kristallisierte dessen Rückstand aus Isooctan um: 0.40 g (14%) **11**, identifiziert durch IR-Vergleich. Die Aufarbeitung der Mutterlaugen lieferte kein kristallines Produkt.

b) 12 mMol *s*-Triazolo[3.4-*a*]isochinoly-(3)-lithium (**4**) (dargestellt wie nachstehend beschrieben) in 80 ccm Tetrahydrofuran (destilliert über Lithiumaluminiumhydrid) erwärmte man langsam von -70° auf Raumtemp., fügte wenig Wasser zu und zog das Solvens i. Vak. ab. Den Rückstand extrahierte man mit Chloroform, wusch mit 2*n* HCl, dampfte die saure, wäßr. Lösung ein und machte mit 10proz. Kaliumhydroxid alkalisch. Die alkalische Lösung extrahierte man mit Chloroform. Aus der Chloroform-Lösung wurden 0.85 g (49%) **11** erhalten. Identifiziert durch IR-Vergleich.

¹⁰⁾ S. a. K. T. Potts et al., l. c.⁴⁾.

Lösung von **4** in Tetrahydrofuran (THF): Zu 6.6 g (27 mMol) **2** oder 4.5 g (27 mMol) **1** in 200 ccm THF (destilliert über Lithiumaluminiumhydrid) tropfte man bei -70° die Lösung von 12.8 ccm (32 mMol) 2.5*n* Butyllithium in Hexan während 30 Min. Die rote Lösung ließ man 3 Stdn. bei -70° stehen, bevor sie für die Reaktion eingesetzt wurde.

2 aus **4** und Bromcyan: 26 mMol **4** wurden mit 3.3 g (31 mMol) Bromcyan, wie bei der Reaktion mit Brom beschrieben⁵⁾, umgesetzt. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung lieferte 3.5 g (54%) **2**. Identifiziert durch IR-Vergleich.

3-Jod-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**5**): Entsprechend **2** aus 8.0 g (32 mMol) Jod und 26 mMol **4**. Ausb. 3.5 g (45%) **5**, Schmp. 115–118° (Dimethylformamid).

$C_{10}H_6JN_3$ (295.1) Ber. C 40.70 H 2.05 N 14.24 Gef. C 40.49 H 2.46 N 14.12

3-[1-Hydroxy-äthyl]-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**6**): Wie **2** aus 30 mMol **4** und 1.3 g (30 mMol) Acetaldehyd. Ausb. 3.1 g (48%) **6**, Schmp. 219–220° (Acetonitril).

$C_{12}H_{11}N_3O$ (213.2) Ber. C 67.59 H 5.20 N 19.71 Gef. C 67.82 H 5.17 N 19.83

3-Methoxycarbonyl-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**9**): Die Lösung von **4** in THF fügte man zur Suspension von fein zerstoßenem, festem Kohlendioxid in THF bei -80° . Man filtrierte bei Raumtemp. ab, löste in Wasser und fällte die *s*-Triazolo[3.4-*a*]isochinolin-carbonsäure-(3) (**7**) mit verd. Salzsäure. Zur Charakterisierung wurde ein Teil mit einem Überschuß an Diazomethan behandelt. Der rohe Methylester wurde aus Äthanol umkristallisiert. Zers.-P. 175–178°.

$C_{12}H_9N_3O_2$ (227.2) Ber. C 63.43 H 3.99 N 18.49 Gef. C 63.24 H 4.21 N 18.40

1 aus **7**: Ein Teil der obigen Carbonsäure **7** wurde in wenig Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Bei Raumtemp. filtrierte man *s*-Triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**1**) ab. Identifiziert durch IR-Vergleich.

s-Triazolo[3.4-*a*]isochinolin-hydrochlorid aus **8**: 8.1 g (34 mMol) 3-Äthoxycarbonyl-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin²⁾ (**8**) erhitze man in 50 ccm 10proz. Natronlauge und 50 ccm Äthanol 30 Min. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen fällte man mit konz. Salzsäure und kristallisierte aus 2*n* HCl um: 6.0 g (87%) Hydrochlorid von **1**, Zers.-P. 235–250°.

$C_{10}H_8N_3Cl$ (205.6) Ber. C 58.40 H 3.92 Cl 17.24 N 20.44

Gef. C 58.39 H 3.84 Cl 17.06 N 20.31

Das Hydrochlorid wurde mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung in **1** übergeführt und durch sein IR-Spektrum identifiziert.

13-Oxo-13*H*-isochino[1',2':3,4]-*s*-triazolo[5,1-*b*]chinazolin (**13**): 5.0 g (20 mMol) **2** und 2.7 g (20 mMol) Anthranilsäure erhitze man 16 Stdn. in 150 ccm *n*-Butanol unter Rückfluß, filtrierte die noch warme Lösung und kristallisierte aus Dimethylformamid um: 0.31 g (17%, ber. auf umgesetztes **2**), Zers.-P. 360–370°.

NMR (DMSO- d_6): τ 1.2–1.6. — Kein Proton austauschbar in CF_3CO_2D .

IR (KBr): 1690/cm (CO).

$C_{17}H_{10}N_4O$ (286.3) Ber. C 71.32 H 3.52 N 19.57 Gef. C 70.82 H 3.67 N 19.38

Aus dem Butanol-Filtrat wurden 3.5 g **2** isoliert, neben schmierigen, undefinierten Zerstellungsprodukten.

Reaktionen mit 3-Hydrazino-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**14**)

3-Äthoxymethylenhydrazino-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**15**): 3.0 g (15 mMol) **14** und 80 ccm (0.51 Mol) Orthoameisensäure-äthylester erhitze man 1 Stde. unter Stickstoff zum Sieden. Man filtrierte bei Raumtemp. und wusch mit Benzol: 2.7 g (70%) **15**, Zers.-P. 205 bis 208°.

NMR (DMSO- d_6): τ 0.58 (s, NH), 1.65 (m, 10-H), 1.84 (d, 5-H), 2.08–2.58 (m, 7-H 8-H und 9-H), 2.92 (d, 6-H), 3.05 (s, =CH–O), 5.78 (q, CH₂) und 6.61 (t, CH₃); $J_{5,6}$ = 7.5 Hz.

C₁₃H₁₃N₅O (255.3) Ber. C 61.16 H 5.13 N 27.44 Gef. C 60.95 H 5.11 N 27.69

*N*¹-Benzoyl-*N*²-[*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolylo(3)]-hydrazin (**16**): Zur Suspension von 6.6 g (33 mMol) **14** in 250 ccm Pyridin tropfte man 4.2 ccm (36 mMol) Benzoylchlorid und erwärmte 1 Stde. auf 40°. Man ließ 15 Stdn. bei Raumtemp. stehen, filtrierte ab, wusch mit 2*n* NaOH und kristallisierte aus viel Äthanol um: 6.0 g (60%), Schmp. 257–259°.

IR (KBr): 1660/cm (CO).

C₁₇H₁₃N₅O (303.3) Ber. C 67.31 H 4.32 N 23.09 Gef. C 67.31 H 4.41 N 22.46

*N*¹-[Phenylcarbamoyl]-*N*²-[*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolylo(3)]-hydrazin (**17**): 5.0 g (25 mMol) **14** und 2.8 ccm (25 mMol) Phenylisocyanat wurden in 70 ccm Dimethylsulfoxid 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Man filtrierte bei Raumtemp. ab und kristallisierte aus Dimethylsulfoxid um: 5.0 g (63%), Zers.-P. 260–265°.

IR (KBr): 1680/cm (CO).

C₁₇H₁₄N₆O (318.3) Ber. C 64.14 H 4.43 N 26.40 Gef. C 63.92 H 4.74 N 26.07

3-[1-Äthoxycarbonyl-äthylidenhydrazino]-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolin (**19**): Aus 5.0 g (25 mMol) **14** und 3.4 ccm (31 mMol) Brenztraubensäure-äthylester in 600 ccm Methanol entstand nach wenigen Min. ein Niederschlag: 6.7 g (90%), Zers.-P. 240–250° (Butanol). Laut NMR-Spektrum liegen die *cis-trans*-Isomeren A und B im 2 : 3-Verhältnis vor.

NMR (CF₃CO₂D) von A: τ ≈ 1.63 (m, 5-H und 10-H), 1.75–2.16 (m, 7-H, 8-H und 9-H), 2.30 (d, 6-H), 5.46 (q, CH₂), 7.56 (s, CH₃) und 8.49 (t, CH₃).

NMR (CF₃CO₂D) von B: τ 1.04 (d, 5-H), 1.63 (m, 10-H), 1.75–2.16 (m, 7-H, 8-H und 9-H), 2.30 (d, 6-H), 5.43 (q, CH₂), 7.56 (s, CH₃) und 8.45 (t, CH₃).

IR (KBr): 1710/cm (CO).

C₁₅H₁₅N₅O₂ (297.3) Ber. C 60.59 H 5.09 N 23.56 Gef. C 60.25 H 5.11 N 23.66

11-*Oxo-10-methyl-11H-as-triazino*[4':3']:*1,5*-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolin (**20**): 2.0 g (6.7 mMol) **19** wurden in 250 ccm Xylol 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemp. filtrierte man 1.6 g **19** ab. Das Filtrat dampfte man ein und kristallisierte aus Dimethylformamid um: 0.12 g **20** (35%, ber. auf umgesetztes **19**), Schmp. 325–328°.

NMR (CF₃CO₂D): τ 1.24 (m, 1-H), 1.70 (d, 6-H), 1.70–2.14 (m, 2-H, 3-H und 4-H), 2.30 (d, 5-H) und 6.95 (s, CH₃); $J_{5,6}$ = 7.8 Hz.

IR (KBr): 1690/cm (CO).

C₁₃H₉N₅O (251.2) Ber. C 62.14 H 3.61 N 27.88 Gef. C 62.00 H 3.75 N 28.3

*N*²,*N*²-Bis-[*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolylo(3)]-oxalsäuredihydrazid (**21**): 3.0 g (15 mMol) **14** und 2 ccm (15 mMol) Oxalsäure-diäthylester wurden in 150 ccm *o*-Dichlorbenzol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte bei Raumtemp. ab und wusch mit siedendem Pyridin und Methanol: 2.4 g (68%), Zers.-P. 315–320° (wäbr. Dimethylsulfoxid). Kristallisiert mit 1 Mol Kristallwasser.

C₂₂H₁₆N₁₀O₂·H₂O (470.4) Ber. C 56.17 H 3.85 N 29.78 Gef. C 56.43 H 3.79 N 29.45

Oxalsäure-äthylester-*N*²-[*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolylo(3)]-hydrazid (**18**): 3.0 g (15 mMol) **14** und 50 g (0.34 Mol) Oxalsäure-diäthylester wurden 2 Stdn. auf 125° erhitzt, danach bei Raumtemp. abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert: 3.6 g (80%), Zers.-P. 250°.

NMR (DMSO- d_6): $\tau \approx -1.3$ (sehr breit, N²-H), ≈ 0.4 (sehr breit, N¹-H), 1.59 (m, 10-H), 1.93 (d, 5-H), 2.0–2.44 (m, 7-H, 8-H und 9-H), 2.76 (d, 6-H), 5.61 (q, CH₂) und 8.67 (t, CH₃); $J_{5,6} = 7.0$ Hz.

IR (KBr): 1755 und 1710/cm (CO).

C₁₄H₁₃N₅O₃ (299.3) Ber. C 56.18 H 4.38 N 23.40 Gef. C 55.90 H 4.38 N 23.53

3-Benzolazo-s-triazolo[3.4-a]isochinolin (23): Zu 10 ccm *Anilin* fügte man bei 120° während ca. 15 Min. 1.0 g (4.7 mMol) *3-Azido-s-triazolo[3.4-a]isochinolin (22)* in 5 ccm *Anilin*. Man erhitzte noch 3 Std. bei 120°, destillierte das Solvens i. Vak. ab, fügte Äthanol zu, filtrierte ab und kristallisierte aus Äthanol um: 0.25 g (19%), Schmp. 210°.

NMR (DMSO- d_6): τ 1.12 (d, 5-H), 1.40 (m, 10-H), 1.75–2.45 (m, Phenyl und 7-H, 8-H und 9-H) und 2.50 (d, 6-H); $J_{5,6} = 7.2$ Hz.

UV (Äthanol): λ_{\max} 205 (Schulter; $\epsilon = 22500$), 242 (26300), 308 (11600), 372 (18300) und 285 nm (17400); breite Endabsorption von 330–450 nm.

C₁₆H₁₁N₅ (273.3) Ber. C 70.31 H 4.06 N 25.63 Gef. C 69.95 H 4.11 N 25.63

[272/71]