

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

Kondensierte Isochinoline, V¹⁾

Synthesen mit 3-Amino-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin

Aus Union Carbide European Research Associates, B-1160 Brüssel *)

(Eingegangen am 12. Juli 1971)

3-Amino-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**2a**) wird am einfachsten aus 1-Hydrazino-isochinolin und *S*-Methyl-isothioharnstoff-sulfat bereitet und mit Methyljodid an N-2 alkyliert. Das aus 1-Chlor-isochinolin und Cyanamid dargestellte 1-Cyanamino-isochinolin unterliegt der Hydrazinolyse und liefert in der Folgereaktion **2a**. Trifluoroacetonitril reagiert mit **2a** zum Amidin **8**, das mit Phosgen zum Oxo-*s*-triazin **10** cyclocondensiert. Aus **2a** und β -Ketosäureestern oder Acetylen-carbonsäureestern entstehen die isomeren kondensierten Pyrimidone **12a–c** bzw. **13a–c**.

Condensed Isoquinolines, V¹⁾

Syntheses with 3-Amino-*s*-triazolo[3.4-*a*]isoquinoline

3-Amino-*s*-triazolo[3.4-*a*]isoquinoline (**2a**) is prepared most conveniently from 1-hydrazinoisoquinoline and *S*-methyl-isothiourea sulfate and it is alkylated with methyl iodide at N-2. 1-Cyanaminoisoquinoline — prepared from 1-chloroisoquinoline and cyanamide — undergoes hydrazinolysis and gives **2a** by a subsequent reaction. Trifluoroacetonitril reacts with **2a** to the amidine **8**, which cyclocondenses with phosgen to afford the oxo-*s*-triazine **10**. **2a** and β -ketoesters or acetylene carboxylic esters form the isomeric condensed pyrimidones **12a–c** or **13a–c** respectively.

Zur Darstellung von 3-Amino-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (2) stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Als Ausgangsprodukte dienen 1-Hydrazino-isochinoline (**1**)²⁾ oder 1-Chlorisochinoline (**5**)²⁾. Die häufigste Methode zur Bereitung kondensierter Amino-triazole, die Umsetzung cyclischer Amidrazone mit Bromcyan^{3a, b)}, lieferte im Falle von **1a** nur 13% **2a**, neben 18% Semicarbazid **1c**, das unabhängig aus **1a** und Kaliumcyanat in verd. Salzsäure mit 78% Ausbeute bereitet wurde. Auch die Darstellung von **2a** aus **5** und 5-Amino-tetrazol ist nicht von präparativem Interesse⁴⁾. Bei der Reaktion von **1** mit *N*-Dichlormethylen-benzamid^{2, 5)} entsteht zunächst das *N*-Benzoyl-Derivat, das hydrolytisch leicht spaltbar ist.

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

1) IV. Mitteil.: H. Reimlinger, W. R. F. Lingier und J. J. M. Vandewalle, Chem. Ber. 104, 3940 (1971), vorstehend.

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

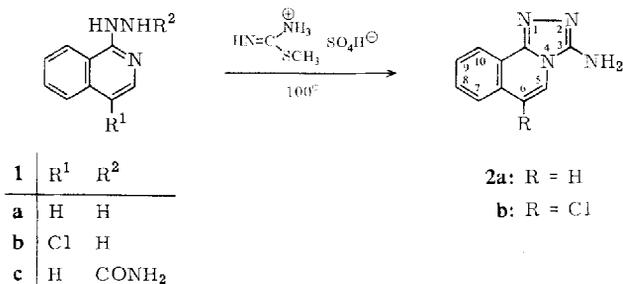
3) 3a) T. Kauffmann, H. Hacker, C. Kosel und K. Vogt, Z. Naturforsch. 14b, 601 (1959);

3b) K. T. Potts und H. R. Burton, J. org. Chemistry 31, 251 (1966).

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

5) H. Reimlinger, W. R. F. Lingier, J. J. M. Vandewalle und E. Goes, Synthesis 1970, 433.

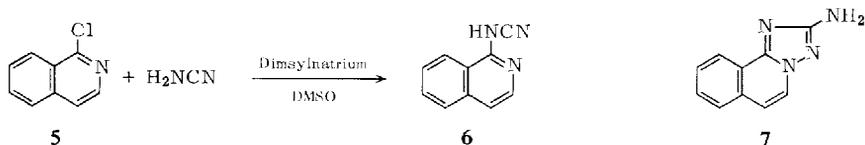
Als präparativ einfachste Methode zur Darstellung von **2** erwies sich die 20stündige Reaktion von **1** mit *S*-Methyl-isothioharnstoff-sulfat in siedendem Wasser. Es entstanden aus **1a** 45% **2a** und aus dem Chlor-Derivat **1b** 44% 6-Chlor-3-amino-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**2b**).



Mit Carbodiimiden wurden *N*-Aryl- oder *N*-Alkyl-Derivate von **2** bereitet^{2,6)}, die auch aus der Umsetzung von 3-Halo-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolinen mit dem entsprechenden Amin hervorgingen⁷⁾. Entsprechend reagierte Cyanamid, das stabile Tautomere des unsubstituierten Carbodiimids⁸⁾, mit **1a** unter Bildung von 33% **2a**. Alkylamino-Derivate von **2** sind nicht durch dessen Alkylierung zugänglich; mit Methyljodid entstand nicht 3-Methylamino-*s*-triazolo[3.4-*a*]isochinolin (**3**)⁷⁾, sondern das an N-2 alkylierte Imino-Derivat **4**. Sein NMR-Spektrum wies im Gegensatz zu **3** keine Kopplung der Methylprotonen mit dem Proton am Aminstickstoff auf. Außerdem war es aufgrund höherer τ -Werte der Protonen in 5- und 6-Stellung in die Serie der 2.3-Dihydro-Derivate einzureihen, wie unten anhand weiterer Beispiele gezeigt wird.



Wir bereiteten das noch unbekannte 1-Cyanamino-isochinolin (**6**) aus **5**²⁾ und Cyanamid in Dimethylsulfoxid/Dimisylnatrium (74% Ausbeute) und versuchten, durch Cyclokondensation des Additionsproduktes von Hydrazin an **6** zum isomeren 2-Amino-*s*-triazolo[5.1-*a*]isochinolin (**7**) zu gelangen. Die Reaktion von **6** mit Hydrazin in siedendem Glykoldimethyläther führte jedoch zu 22% **2a**. Wir vermuten eine Hydrazinolyse von **6** zu **1a**, das mit gleichzeitig entstandenem Cyanamid zu **2a** reagiert, wie der unabhängige Versuch zeigte.



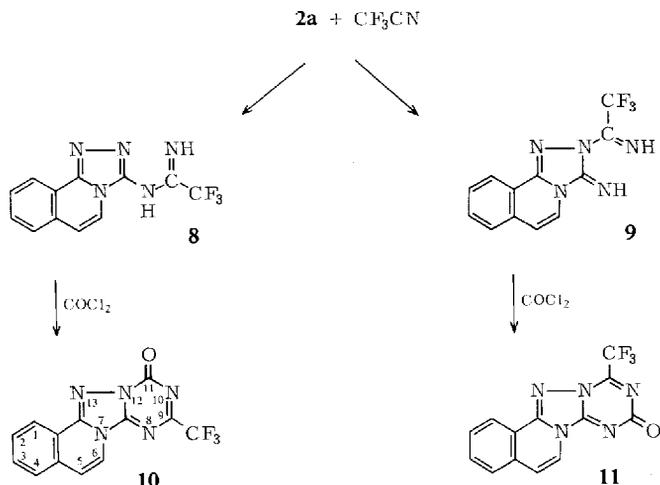
⁶⁾ H. Reimlinger, F. Billiau und W. R. F. Lingier, *Synthesis* **1970**, 260.

⁷⁾ G. S. Sidhu, S. Naqui und D. S. Jyengar, *Indian J. Chem.* **3**, 158 (1966).

⁸⁾ Cyanamid-Carbodiimid-Tautomerie: siehe F. Kurzer und J. Douraghi-Zadeh, *Chem. Reviews* **67**, 107 (1967), und zwar S. 115—117; G. Zinner und R. Vollrath, *Chem. Ber.* **103**, 2006 (1970).

Das aus 3-Amino-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyridin bereitete Diazoniumsalz wird als relativ instabil beschrieben⁹⁾. Es gelang uns weder unter sauren noch unter neutralen Bedingungen aus **2a** ein Diazoniumsalz darzustellen, was im Einklang steht mit dem übrigen Verhalten von **2a**.

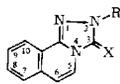
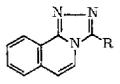
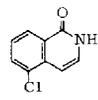
Ausgehend von **2a** wurden 6-Ringe in 2.3-Stellung an kondensiert. Im Zusammenhang mit unseren Synthesen kondensierter Oxo-*s*-triazine¹⁰⁾ versuchten wir, mit Trifluoracetonitril — der Reaktion mit 1-Amino-isochinolin entsprechend¹⁰⁾ — *N*-[*s*-Triazolo[3.4-*a*]isochinolinyl-(3)]-trifluoracetamidin (**8**) darzustellen und daraus mit Phosgen¹⁰⁾ das Oxo-*s*-triazin **10**.



Im Hinblick auf das Verhalten von **2a** gegenüber Methyljodid war die Möglichkeit der Bildung des isomeren Amidins **9** nicht auszuschließen und damit das Oxo-*s*-triazin **11** als Reaktionsprodukt mit Phosgen.

Aus dem Vergleich der NMR-Spektren von *s*-Triazolo[3.4-*a*]isochinolin¹¹⁾ mit denen der isomeren 2.3-Dihydro-Derivate (Tab.) ging hervor, daß die Signale der Protonen in 5- und 6-Stellung bei den 2.3-Dihydro-Derivaten höhere τ -Werte auf-

Tab. NMR-Signale (τ -Werte in ppm) von *s*-Triazolo[3.4-*a*]isochinolin, 2.3-Dihydro-Derivaten und 5-Chlor-isocarbostyryl in DMSO-*d*₆

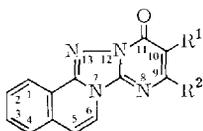
	Chemische Verschiebungen			Chemische Verschiebungen	
	5-H	6-H		5-H	6-H
R = CH ₃ , X = NH	2.5	3.22	R = NHCH ₃	2.24	3.10
R = CH ₃ , X = S	2.02	2.75	R = SCH ₃ ¹¹⁾	1.93	2.62
R = CH ₃ , X = O	2.4	3.07	R = OCH ₃	<2.4	2.85
			R = NH ₂ ¹¹⁾	1.99	2.88
	2.72 (3-H)	3.34 (4-H)	R = NH-C(=O)-CF ₃	1.92	2.66

⁹⁾ K. T. Potts, H. R. Burton und S. K. Roy, J. org. Chemistry **31**, 265 (1966).

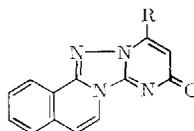
¹⁰⁾ H. Reimlinger, Chem. Ber. **104**, 2801 (1971).

¹¹⁾ H. Reimlinger, W. R. F. Lingier und R. Merényi, Chem. Ber. **103**, 3817 (1970), II. Mittel.

weisen, die vergleichbar sind mit den τ -Werten der Protonen in 3- und 4-Stellung der Isocarbostyriole²⁾. Ebenso weisen auch letztere gegenüber den Isochinolininen durchweg höhere τ -Werte der entsprechenden Protonen auf²⁾. Die relativ niedrigen τ -Werte der Protonen in 5- und 6-Stellung des *s*-Triazolo[3,4-*a*]isochinolyliamidins sprechen mit großer Wahrscheinlichkeit für die Struktur **8**. Aus **8** und Phosgen bereiteten wir das tetracyclische System **10** mit 80% Ausbeute.



12	R ¹	R ²
a	H	C ₆ H ₅
b	H	CH ₃
c	CO ₂ C ₂ H ₅	H



13	R
a	C ₆ H ₅
b	H
c	CO ₂ CH ₃

Heterocyclische Amine vom Typ **2a** reagieren bekanntlich¹²⁾ mit β -Ketosäureestern zu kondensierten Pyrimidonen, wobei *ausschließlich* Derivate mit der Carbonyl-Gruppe am Stickstoff entstehen, der beiden Ringen gemeinsam ist. So entstanden aus **2a** beim Erhitzen mit Benzoylessigsäure-äthylester das Pyrimidon **12a** (16% Ausb.), mit Acetessigsäure-äthylester das Methyl-Derivat **12b** (36% Ausb.). Die isomeren Pyrimidone mit der Carbonyl-Gruppe am Amino-Stickstoff (dem **D**-Typ¹²⁾ entsprechend) konnten bislang aus den heterocyclischen Aminen direkt nur durch Umsetzung mit Acetylen-carbonsäureestern gewonnen werden^{12,13)}. So konnten wir auch das zu **12a** isomere Phenyl-Derivat **13a** aus **2a** und Phenylpropionsäureester bereiten (20% Ausb.). Außerdem erhielten wir mit Propionsäureester zu 32% das Pyrimidon **13b**, mit Acetylen-carbonsäureester zu 49% **13c** und mit Äthoxymethylenmalonsäureester den Ester **12c** (40% Ausb.).

Aufgrund der geringen Löslichkeit von **12a** war der Vergleich des NMR-Spektrums mit dem des Isomeren nicht möglich. Im Spektrum von **12b** weist das Proton in Nachbarstellung zur Carbonyl-Gruppe einen bedeutend höheren τ -Wert auf (τ 3.16) als in **13a** (τ 2.45), **13b** (τ 2.48) und **13c** (τ < 2.1). Dies entspricht durchaus den Verhältnissen bei isomeren *s*-Triazolo-pyrimidonen vom **E**- und **D**-Typ¹³⁾. Während dort im UV-Spektrum des **D**-Typs keine *c*-Banden auftreten, findet man jedoch bei den Verbindungen **13a** – **c** eine Absorption in diesem Bereich. Ihre Intensität beträgt nur ca. die Hälfte derjenigen der Verbindungen **12a, b** (s. Versuchsteil).

2a lieferte mit Acrylsäure-methylester ein Dihydro-Derivat, dessen Spektren keine Unterscheidung zwischen dem 10,11-Dihydro-Derivat von **13b** und dessen isomerem 11-Oxo-Derivat erlaubten.

¹²⁾ H. Reimlinger, M. A. Peiren und R. Merényi, Chem. Ber. **103**, 3252 (1970); dort frühere Literatur.

¹³⁾ H. Reimlinger und M. A. Peiren, Chem. Ber. **103**, 3266 (1970).

Beschreibung der Versuche

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

3-Amino-s-triazolo[3,4-a]isochinolin (**2a**)

a) *Aus 1-Hydrazino-isochinolin (1a) und Bromcyan*: Zu 5.0 g (30 mMol) **1a** und 33 g Natriumacetat in 25 g Eisessig und 90 ccm Wasser fügte man bei Raumtemp. 3.6 g (34 mMol) *Bromcyan* zu. Nach 24 Stdn. machte man alkalisch, filtrierte, wusch mit Wasser und extrahierte mit Chloroform. Aus der Chloroformlösung wurden 3.0 g **1a** isoliert, der unlösliche Teil wurde aus Wasser umkristallisiert: 0.45 g (18%) *1-[Isochinolyl-(1)]-semicarbazid (1c)*, Schmp. 185–187°. — IR (KBr): 1670/cm (CO).

$C_{10}H_{10}N_4O$ (202.2) Ber. C 59.39 H 4.98 N 27.71 O 7.91

Gef. C 59.43 H 5.02 N 27.83 O 7.99

Das alkalische Filtrat extrahierte man mit Chloroform. Den Eindampfrückstand kristallisierte man aus Wasser um: 0.3 g (13%) **2a**, identifiziert durch IR-Vergleich⁴⁾.

b) *Aus 1a und S-Methyl-isothioharnstoff-sulfat*: 15.9 g (0.10 Mol) **1a** und 18.8 g (0.10 Mol) *S-Methyl-isothioharnstoff-sulfat* erhitzte man in 300 ccm Wasser 20 Stdn. unter Rückfluß. Man filtrierte die warmen Lösungen: 0.9 g (7%) *N,N'-Di-[isochinolyl-(1)]-hydrazin* (IR-Vergleich mit authent. Produkt¹⁴⁾). Im Filtrat kristallisierte **2a** aus: 8.2 g (45%). Identifiziert durch IR-Vergleich⁴⁾.

c) *Aus 1a und Cyanamid*: 4.0 g (25 mMol) **1a** und 1.2 g (29 mMol) *Cyanamid* erhitzte man 3 Stdn. in 65 ccm Äthylenglykol-monomethyläther und dampfte danach zur Hälfte ein, wobei Kristallisation erfolgte: 1.5 g (33%) **2a**. Identifiziert durch IR-Vergleich.

1c aus 1a und Kaliumcyanat: Zu 7.0 g (44 mMol) **1a** in 44 ccm *n* HCl fügte man 150 ccm Wasser, erwärmte auf 100° und gab 3.6 g (44 mMol) *Kaliumcyanat* in wenig Wasser zu. Danach erhitzte man 30 Min. unter Rückfluß und filtrierte dann bei Raumtemp. ab. Ausb. 7.0 g (78%) **1c**. Identifiziert durch IR-Vergleich.

6-Chlor-3-amino-s-triazolo[3,4-a]isochinolin (2b): Wie oben aus 9.7 g (50 mMol) *4-Chlor-1-hydrazino-isochinolin (1b)* und 9.4 g (50 mMol) *S-Methyl-isothioharnstoff-sulfat* in 300 ccm Äthanol/Wasser (1 : 1). Ausb. 4.8 g (44%), Zers.-P. 246–251° (Äthanol/Wasser).

$C_{10}H_7ClN_4$ (218.6) Ber. C 54.94 H 3.23 N 25.63 Gef. C 54.66 H 3.27 N 25.70

3-Imino-2-methyl-2,3-dihydro-s-triazolo[3,4-a]isochinolin (4): 9.2 g (50 mMol) **2a** erhitzte man in 450 ccm Benzonitril auf 160–170° und tropfte langsam während 1 Stde. 7.0 g (50 mMol) *Methyljodid* in 50 ccm Benzonitril zu. Danach erhitzte man 2 Stdn. unter Rückfluß, filtrierte bei Raumtemp. ab und kristallisierte aus Methanol um: 9.3 g (57%) *Hydrojodid* von **4**, Schmp. 307–310°.

$C_{11}H_{11}N_4J$ (326.1) Ber. C 40.51 H 3.40 N 17.29 Gef. C 40.53 H 3.82 N 17.36

Durch Rühren in wäbr. *Triäthylamin*-Lösung wurde die Base **4** in Freiheit gesetzt. Schmp. 174–176° (Acetonitril).

NMR (DMSO- d_6): τ 1.73 (m, 10-H), 2.0–2.7 (m, 5-H, 7-H, 8-H und 9-H; im Multipllett 5-H, τ 2.5), 3.22 (d, 6-H), 3.55 (breit, NH) und 6.96 (d, CH_3); $J_{5,6} \approx 7.5$ Hz.

$C_{11}H_{10}N_4$ (198.2) Ber. C 66.65 H 5.09 N 28.27 Gef. C 66.49 H 5.22 N 28.23

¹⁴⁾ *T. Kauffmann, H. Hacker* und *C. Kosel*, *Z. Naturforsch.* **14b**, 602 (1959).

1-Cyanamino-isochinolin (6): Zu 10.0 g (0.10 Mol) *Dimethylsulfonium* in 200 ccm Dimethylsulfoxid gab man 4.1 g (0.10 Mol) *Cyanamid* und 16.3 g (0.10 Mol) *1-Chlor-isochinolin (5)*. Die Mischung wurde 1 Stde. auf 160° erhitzt, das Solvens anschließend abgedampft und der Rückstand mit Wasser behandelt. Zur Suspension gab man bis zur Sättigung festes Natriumhydrogencarbonat, filtrierte den Niederschlag ab, wusch ihn mit Wasser und Äthanol und kristallisierte aus Pyridin um: 12.5 g (74%), Schmp. 248–250°.

IR (KBr): 2165/cm (C=N).

C₁₀H₇N₃ (169.2) Ber. C 70.99 H 4.17 N 24.84 Gef. C 70.81 H 4.22 N 24.95

Reaktion von 6 mit Hydrazinhydrat: 5.0 g (30 mMol) **6** und 10 ccm (206 mMol) *Hydrazinhydrat* in 40 ccm Äthylenglykol-monomethyläther erwärmte man 3 Stdn. unter Rückfluß, destillierte danach das Solvens i. Vak. ab und rieb den Rückstand mit Acetonitril an. Das feste Produkt kristallisierte man aus Wasser um: 1.2 g (22%) **2a**; identifiziert durch IR-Vergleich.

Versuche zur Darstellung eines Diazoniumsalzes von 2a

a) Zur feinverteilten Suspension von 4.8 g (26 mMol) **2a** in verd. Salzsäure fügte man bei 5° unter heftigem Rühren 2.1 g (30 mMol) *Natriumnitrit* (gesätt. Lösung in Wasser). Nach 2 Stdn. filtrierte man ab. Das Filtrat zeigte mit *β-Naphthol* kein Kupplungsvermögen. Den Niederschlag behandelte man mit 10proz. Natronlauge: 4.65 g (97%) Ausgangsprodukt **2a**.

b) Zur feinverteilten Suspension von 4.8 g (26 mMol) **2a** in Dimethylformamid fügte man 3.1 g (30 mMol) *tert.-Butylnitrit*. Nach 2 Stdn. fügte man einige Tropfen *Eisessig* zu, filtrierte nach 1 Stde. ab und prüfte das Filtrat auf Kupplungsvermögen mit *β-Naphthol*. Aus Filtrat und Niederschlag wurden 94% **2a** zurückgewonnen.

11-Oxo-9-trifluormethyl-11H-s-triazino[1',2':1,5]-s-triazolo[3,4-a]isochinolin (10)

a) *N-[s-Triazolof[3,4-a]isochinoly(3)]-trifluoracetamidin (8)*: In die Lösung von 4.0 g (22 mMol) **2a** in 80 ccm Dimethylsulfoxid leitete man während 1 Stde. 3.0 g (32 mMol) *Trifluoracetonitril*. Nach 72 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert: 3.3 g (54%), Schmp. 219–220°.

NMR (DMSO-d₆): 0.3 (breit, NH), 0.65 (breit, NH), 1.42 (m, 10-H), 1.92 (d, 5-H), 2.0–2.4 (m, 7-H, 8-H und 9-H) und 2.66 (d, 6-H); *J*_{5,6} ≈ 7.2 Hz.

C₁₂H₈F₃N₅ (279.2) Ber. C 51.62 H 2.89 N 25.09 Gef. C 52.00 H 2.48 N 25.35

b) Zu 3.0 g (11 mMol) **8** in 25 ccm Pyridin gab man bei Raumtemp. unter Rühren 1.2 g (12 mMol) *Phosgen* in 25 ccm Chloroform. Nach 3 Stdn. wurde das Solvens abgezogen, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Toluol umkristallisiert: 2.6 g (80%) **10**, Schmp. 308–309°. — IR (KBr): 1730/cm (CO).

C₁₃H₆F₃N₅O (305.2) Ber. C 51.16 H 1.98 N 22.95 Gef. C 50.93 H 1.97 N 22.51

11-Oxo-9-phenyl-11H-pyrimido[1',2':1,5]-s-triazolo[3,4-a]isochinolin (12a): 3.68 g (20 mMol) **2a** und 4.2 g (22 mMol) *Benzoylessigsäure-äthylester* in 15 ccm Essigsäure erhitzte man 2 Stdn. unter Rückfluß. Bei Raumtemp. kristallisierte das Rohprodukt beim Anreiben, das aus sehr viel n-Butanol umkristallisiert wurde: 0.5 g (16%, ber. auf umgesetztes **2a**), Schmp. 319–321°. Aus der Mutterlauge wurden 1.84 g **2a** isoliert.

UV (Äthanol): λ_{max} 215 (ε = 36000), 273 (50200), 283 (Schulter; 42400), 322 (12060), 335 (14600) und 351 nm (11950).

C₁₉H₁₂N₄O (312.2) Ber. C 73.06 H 3.87 N 17.94 O 5.12
Gef. C 72.73 H 3.86 N 18.17 O 5.32

11-Oxo-9-methyl-11H-pyrimido[1'.2':1.5]-s-triazolo[3.4-a]isochinolin (12b): Wie **12a** aus 3.68 g (20 mMol) **2a** und 2.7 g (21 mMol) *Acetessigsäure-äthylester* in 15 ccm Essigsäure. Ausb. 1.8 g (36%), Schmp. 349–352° (Essigsäure).

NMR (CF₃CO₂D): τ 1.2 (m, 1-H), 1.49 (d, 6-H), 1.8–2.1 (m, 2-H, 3-H und 4-H), 2.26 (d, 5-H), 3.16 (s, 10-H) und 7.12 (s, CH₃); $J_{5,6} \approx 7.5$ Hz.

UV (Äthanol): λ_{\max} 212 ($\epsilon = 19000$), 228 (27100), 234 (29900), 241 (32400), 250 (26900), 259 (23800), 280 (9600), 291 (13000), 311 (12660) und 324 nm (11200).

C₁₄H₁₀N₄O (250.3) Ber. C 67.19 H 4.03 N 22.39 O 6.39
Gef. C 66.78 H 4.01 N 22.25 O 6.59

9-Oxo-11-phenyl-9H-pyrimido[1'.2':1.5]-s-triazolo[3.4-a]isochinolin (13a): 2.2 g (12 mMol) **2a** und 2.0 g (12 mMol) *Phenylpropionsäure-methylester* in 20 ccm absol. Äthanol erhitzte man 16 Stdn. unter Rückfluß, filtrierte heiß ab und kristallisierte aus Äthanol um: 0.2 g (20%, ber. auf umgesetztes **2a**), Schmp. 325–328°. Aus dem Filtrat wurden 1.6 g **2a** zurückgewonnen.

NMR (CF₃CO₂D): τ 1.2 (m, 1-H), 1.5–2.4 (m, Phenyl und Isochinolyl-Teil; im Multiplett 6-H bei τ 1.58 und 5-H bei τ 2.29) und 2.45 (s, 10-H); $J_{5,6} \approx 7$ Hz.

UV (Äthanol): λ_{\max} 206 ($\epsilon = 36800$), 226 (30700), 232 (30700), 246 (Schulter; 28.50), 261 (Schulter; 41500), 269 (43900), 325 (6100), 335 (6600) und 351 nm (4900).

C₁₉H₁₂N₄O (312.3) Ber. C 73.06 H 3.87 N 17.94 O 5.12
Gef. C 72.79 H 4.14 N 17.90 O 5.69

9-Oxo-9H-pyrimido[1'.2':1.5]-s-triazolo[3.4-a]isochinolin (13b): Wie **13a** aus 3.68 g (20 mMol) **2a** und 1.68 g (20 mMol) *Propionsäure-methylester*. Ausb. 1.5 g (32%), Zers.-P. 339–341°.

NMR (CF₃CO₂D): τ 0.65 (d, 11-H), 1.2 (m, 1-H), 1.61 (d, 6-H), 1.8–2.1 (m, 2-H, 3-H und 4-H), 2.29 (d, 5-H) und 2.48 (d, 10-H); $J_{5,6} \approx 7.5$ Hz; $J_{10,11} \approx 8$ Hz.

UV (Äthanol): λ_{\max} 204 ($\epsilon = 19960$), 222 (34800), 230 (37400), 251 (Schulter; 22000), 261 (Schulter; 34000), 270 (46000), 279 (36000), 301 (5560), 315 (6050), 330 (7000) und 346 nm (5850).

C₁₃H₈N₄O (236.2) Ber. C 66.09 H 3.41 N 23.72 O 6.77
Gef. C 66.14 H 3.67 N 23.41 O 7.09

9-Oxo-11-methoxycarbonyl-9H-pyrimido[1'.2':1.5]-s-triazolo[3.4-a]isochinolin (13c): Wie **13a** aus 3.7 g (20 mMol) **2a** und 3.0 g (21 mMol) *Acetylcyclohexanonsäure-dimethylester*. Ausb. 3.0 g (49%), Zers.-P. 257–260° (Essigsäure). Die Verbindung kristallisierte mit 1/4 Mol Essigsäure.

NMR (DMSO-d₆/CF₃CO₂D): τ 1.05 (m, 1-H), 1.55 (d, 6-H), 1.7–2.1 (m, 2-H, 3-H, 4-H und 10-H), 2.25 (d, 5-H) und 5.56 (s, CH₃); $J_{5,6} \approx 7.2$ Hz.

UV (Äthanol): λ_{\max} 203 ($\epsilon = 30500$), 225 (30000), 230 (31000), 262 (30600), 271 (Schulter; 27500), 313 (Schulter; 4700) und 350 nm (5100).

C₁₅H₁₀N₄O₃ · 1/4 C₂H₄O₂ (1237.2) Ber. C 60.19 H 3.59 N 18.12 O 18.11
Gef. C 60.44 H 3.50 N 17.65 O 18.03

11-Oxo-10-äthoxycarbonyl-11H-pyrimido[1'.2':1.5]-s-triazolo[3.4-a]isochinolin (12c): Aus 1.10 g (6 mMol) **2a** und 1.43 g (6 mMol) *Äthoxymethylenmalonsäure-diäthylester* in 10 ccm Eisessig. Nach 20 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß filtrierte man und kristallisierte aus Eisessig um: 0.7 g (40%), Zers.-P. 328–332°.

NMR (CF₃CO₂D): τ 0.6 (s; 9-H), 1.50 (m; 1-H), 1.57 (d; 6-H), 2.03 (m; 2-H, 3-H und 4-H), 2.42 (d; 5-H), 5.42 (q; CH₂) und 8.46 (q; CH₃); $J_{5,6} = 7.5$ Hz.

UV (Äthanol): λ_{\max} 227 (Schulter, $\epsilon = 6600$), 242 (10300), 259 (Schulter, 5500), 281 (Schulter, 1860), 292 (2900), 326 (6250) und 341 nm (5700).

C₁₆H₁₂N₄O₃ (308.3) Ber. C 62.33 H 3.92 N 18.18 Gef. C 62.34 H 4.07 N 17.98

9-Oxo-10.11-dihydro-9H- bzw. *11-Oxo-10.11-dihydro-9H-pyrimido[1'.2':1.5]-s-triazolo[3.4-a]isochinolin*: Die Suspension von 3.7 g (20 mMol) **2a** in 25 cm Äthanol und 1.7 g (20 mMol) *Acrylsäure-methylester* erhitze man 46 Stdn. unter Rückfluß, filtrierte heiß ab und kristallisierte aus n-Butanol um: 2.5 g (52%), Zers.-P. 321–324°. — IR (KBr): 1641/cm (CO).

C₁₃H₁₀N₄O (238.2) Ber. C 65.53 H 4.23 N 23.52 O 6.72

Gef. C 65.28 H 3.88 N 23.88 O 7.02

[273/71]