

Kondensierte Isochinoline, XV¹⁾Weitere Oxidationen kondensierter Isochinoline,
Synthese *o*-Carboxyphenyl-substituierter HeterocyklenHans Reimlinger*, Fernand Billiau, Willy R. F. Lingier und
Maurits A. Peiren

Union Carbide European Research Associates, Brüssel*)

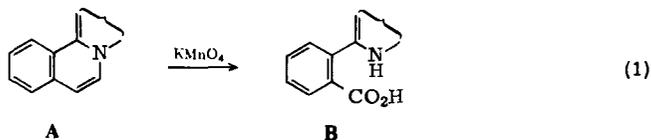
Eingegangen am 17. April 1975

Die bereits an mehreren Beispielen durchgeführte Oxidation kondensierter Isochinoline zur Bereitung von *o*-Carboxyphenyl-substituierten Heterocyklen wird auf weitere, z. T. neue Systeme ausgedehnt. Am Beispiel der 2-(5-Trifluormethyl-4*H*-1,2,4-triazol-3-yl)benzoesäure (16) wird ein Säureabbau zum entsprechenden Anilino-Derivat 20 durchgeführt.

Condensed Isoquinolines, XV¹⁾Further Oxidations of Condensed Isoquinolines, Synthesis of *o*-Carboxyphenyl Substituted Heterocycles

The oxidation of condensed isoquinolines to *o*-carboxyphenyl substituted heterocycles, already demonstrated with several examples, is extended to other systems some of which are new. On the example of ethyl 2-(5-trifluoromethyl-4*H*-1,2,4-triazol-3-yl)benzoate (16) a degradation to the corresponding anilino derivative is carried out.

Anhand mehrerer Beispiele haben wir gezeigt, daß die Oxidation kondensierter Isochinoline des Typs A zu *o*-Carboxyphenyl-substituierten Heterocyklen B führt. Es entstehen Derivate, bei denen die *o*-Carboxyphenyl-Gruppe in α -Stellung zur NH-Gruppe steht, deren Stickstoffatom als Ringglied fungierte (Schema 1). Die sterische Anordnung der beiden funktionellen Gruppen weist auf die Möglichkeit von Cyclokondensationen hin.



Von dieser Verbindungsklasse, jedoch mit der *o*-Carboxyphenyl-Gruppe an einem Ringstickstoff, wurden bislang nur die Triazolylbenzoesäuren dargestellt²⁾ und kürzlich von Ried und

*) Anfrage nach Sonderdrucken bei H. R.: Redaktion „Die Makromolekulare Chemie“, 65 Mainz, Hegelstr. 45.

¹⁾ XIV. Mitteil.: H. Reimlinger, W. R. F. Lingier und R. Merényi, Chem. Ber. 108, 3794 (1975), vorstehend.

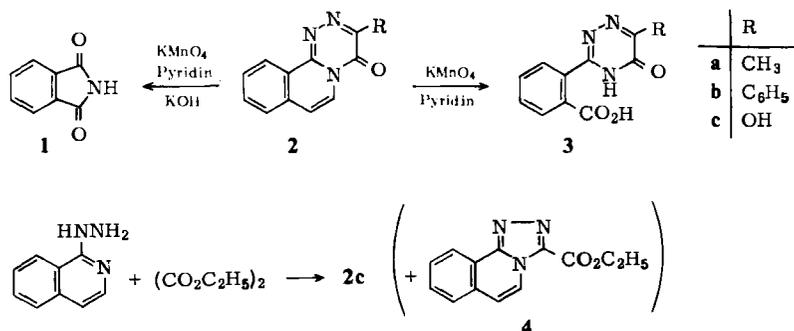
²⁾ G. Heller, W. Köhler, S. Gottfried, H. Arnold und H. Hermann, J. Prakt. Chem. 120, 49 (1929); G. Heller und R. Mecke, ebenda 126, 76 (1930).

Peters³⁾ näher untersucht. Sie sind durch Alkalisplaltung der Acylamino-4-chinazolone²⁾ oder durch Umsetzung von Benzoxazinonen mit Carbonsäurehydraziden³⁾ zugänglich.

Der oxidative Abbau von **A** nach **B** wurde bislang im Falle von *s*-Triazolo[3,4-*a*]isochinolin⁴⁾, *s*-Triazolo[5,1-*a*]isochinolin⁴⁾, Tetrazolo[5,1-*a*]isochinolin⁵⁾, 1-Methyl-*b*-triazolo[5,1-*a*]isochinolin¹⁾, 2-Oxo-4-phenyl-2*H*-pyrimido[2,1-*a*]isochinolin⁶⁾ und 8-Oxo-8*H*-isochino[1,2-*a*]chinazolin⁶⁾ mit Erfolg durchgeführt. Im folgenden werden weitere Oxidationen von **A** nach **B** bzw. ähnlicher Systeme unter Einsatz von z. T. neuen Heterocyclen beschrieben.

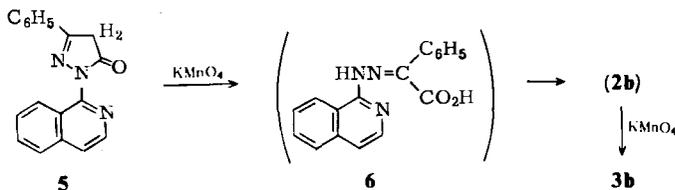
A. Oxidation kondensierter Triazine

Derivate der 2-(5-Oxo-4,5-dihydro-1,2,4-triazin-3-yl)benzoesäure (**3**) entstanden bei der Oxidation der entsprechenden 4-Oxo-4*H*-*as*-triazino[3,4-*a*]isochinoline (**2**) mit Kaliumpermanganat in Pyridin bei Raumtemperatur. Bei derselben Oxidation, jedoch in Gegenwart von 10proz. Kaliumhydroxid, wurde nur Phthalimid (**1**) isoliert.



Die kondensierten *as*-Triazine **2a**, **2b** wurden kürzlich von uns beschrieben⁷⁾. Die Dioxo-Verbindung **2c** bereiten wir aus 1-Hydrazinoisochinolin und 1 Äquivalent Diäthylaloxal in 80proz. Ausbeute. Die Bildung von *s*-Triazolo[3,4-*a*]isochinolin-3-carbonsäure-äthylester (**4**) wurde nicht beobachtet. Dieser entstand dagegen fast ausschließlich⁸⁾ (neben 7% **2c**) bei der Umsetzung von 1-Hydrazinoisochinolin in einem großen Überschuß an Oxalester, der gleichzeitig als Solvens diente.

3b wurde in geringer Ausbeute bei der Oxidation von 1-(1-Isochinoly)-3-phenyl-5-pyrazolon⁸⁾ (**5**) erhalten, wahrscheinlich über das bekannte⁷⁾ Hydranon **6**, das, wie gezeigt wurde⁷⁾, zu **2b** zu kondensieren vermag.



³⁾ W. Ried und B. Peters, Liebigs Ann. Chem. **729**, 124 (1969).

⁴⁾ H. Reimlinger, W. R. F. Lingier und R. Merényi, Chem. Ber. **103**, 3817 (1970).

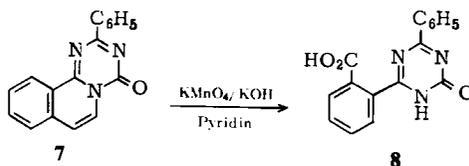
⁵⁾ H. Reimlinger, W. R. F. Lingier und J. J. M. Vandewalle, Chem. Ber. **108**, 3780 (1975).

⁶⁾ H. Reimlinger, F. Billiau, M. A. Peiren und R. Merényi, Chem. Ber. **105**, 108 (1972).

⁷⁾ H. Reimlinger, W. R. F. Lingier und R. Merényi, Chem. Ber. **104**, 2793 (1971).

⁸⁾ H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle und W. R. F. Lingier, Chem. Ber. **103**, 1960 (1970).

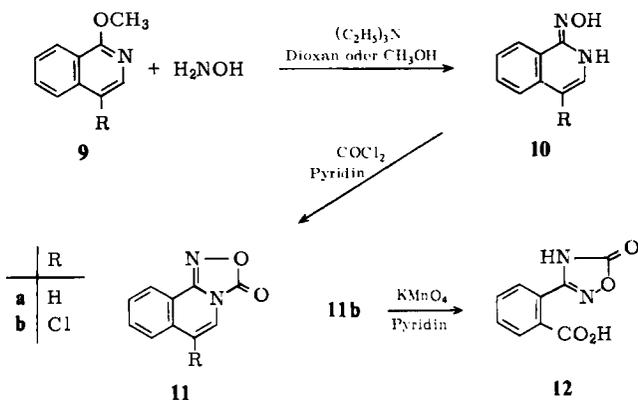
Das von uns vor kurzem dargestellte⁹⁾ 2-Phenyl-4-oxo-4*H*-s-triazino[2,1-*a*]isochinolin (7) lieferte bei der Oxidation mit Kaliumpermanganat in Pyridin und 10proz. Kaliumhydroxid 2-(4-Phenyl-6-oxo-1,6-dihydro-1,3,5-triazin-2-yl)benzoesäure (8) in 20proz. Ausbeute.



B. Darstellung und Oxidation eines 3-Oxo-3*H*-1,2,4-oxadiazolo[3,4-*a*]isochinolins

Als Ausgangsprodukt zur Darstellung von 3-Oxo-3*H*-1,2,4-oxadiazolo[3,4-*a*]isochinolin (11 a) diente das noch unbekannte Oxim 10 a. Dieses wurde am einfachsten aus 1-Methoxyisochinolin¹⁰⁾ und Hydroxylamin bereitet (50% Ausbeute). Um die thermische Zersetzung des Hydroxylamins bei der erforderlichen Temperatur auf ein Minimum herabzusetzen, wurde dieses aus seinem Hydrochlorid mit einer Base in dem Maße freigesetzt, wie es verbraucht wurde.

Die Umsetzung von Hydroxylamin mit 1-Chlorisochinolin lieferte undefinierte Produkte. Das noch unbekannte 4-Chlor-1-methoxyisochinolin (9 b) wurde analog 9 a¹⁰⁾ aus 1,4-Dichlorisochinolin und Natriummethylat mit 90proz. Ausbeute bereitet und wie oben mit Hydroxylamin zu 10 b umgesetzt (10% Ausbeute).



Aus dem Wert der Kopplungskonstanten $J_{3,4}$ (7.0 Hz) im NMR-Spektrum von 10 a ging hervor¹¹⁾, daß es in Dimethylsulfoxid als Oxim des Isocarbostyrils und nicht als Hydroxylamino-Derivat des Isochinolins vorliegt.

Die Reaktion von 10 a, b mit Phosgen in Pyridin bei 0°C lieferte 11 a, b in 76 bzw. 63proz. Ausbeute. Die thermische Stabilität des 3-Oxo-1,2,4-oxadiazolo[3,4-*a*]isochinolin-

⁹⁾ H. Reimlinger, Chem. Ber. **104**, 2801 (1971).

¹⁰⁾ A. Albert und J. N. Phillips, J. Chem. Soc. **1956**, 1303.

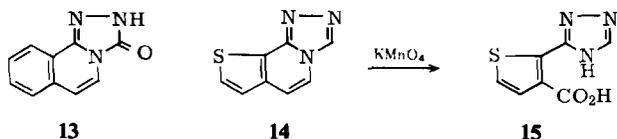
¹¹⁾ Vgl. H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle, G. S. D. King, W. R. F. Lingier und R. Merényi, Chem. Ber. **103**, 1918 (1970), und zwar S. 1922.

Systems erwies sich als relativ hoch. Eine Abspaltung von CO_2 begann in Paraffin erst bei $220-240^\circ\text{C}$. In siedendem Diphenyläther entstand neben undefinierten Zersetzungsprodukten in geringer Ausbeute eine gelbe, kristalline Verbindung unbekannter Struktur und der Zusammensetzung $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_4$.

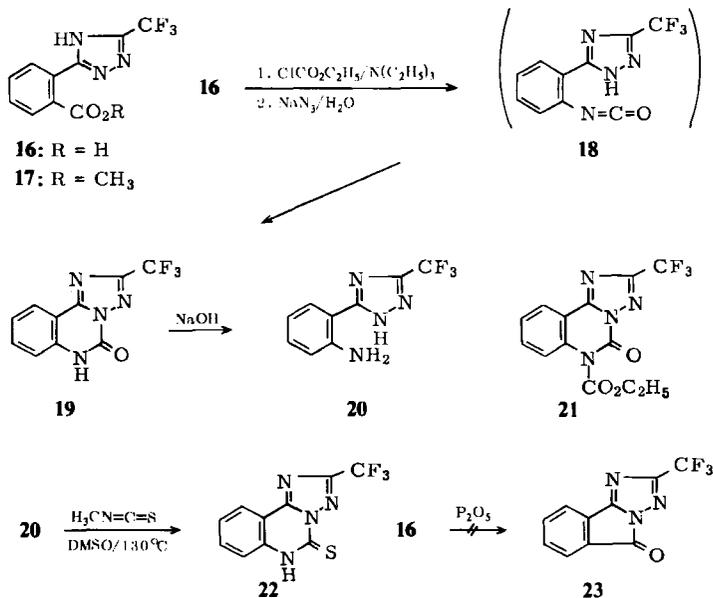
Die Oxidation von **11b** mit Kaliumpermanganat in Pyridin bei Raumtemperatur führte zu 16% 2-(5-Oxo-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol-3-yl)benzoesäure (**12**).

C. Darstellung und Reaktionen von *o*-Carboxaryl-*s*-triazol-Derivaten

Bei kondensierten Isochinolinen mit einer Carbonylgruppe am Stickstoff, der als Bindeglied zweier Ringe fungiert, führte die Oxidation mit Kaliumpermanganat besonders in Gegenwart eines Alkalihydroxids häufig zum Phthalimid (**1**). So entstand auch bei der Oxidation von 3-Oxo-2,3-dihydro-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolin (**13**)⁸⁾ zu 53% **1**. Die Oxidation mit Kaliumpermanganat in Pyridin führte beim Thieno[2,3-*c*]-*s*-triazolo[4,3-*a*]pyridin (**14**)¹²⁾ zu 18% 2-(4*H*-1,2,4-triazol-3-yl)-3-thiophencarbonsäure (**15**).



An dieser Stelle soll darauf aufmerksam gemacht werden, daß sämtliche erwähnten Ausbeuten an *o*-Carboxaryl-Heterocyclen nicht unter optimalen Bedingungen erzielt wurden. Diese hängen sehr stark von den Versuchsbedingungen, vor allem vom pH, der Temperatur und der Konzentration ab.



¹²⁾ Dargestellt aus 7-Hydrazinothieno[2,3-*c*]pyridin (F. Eloy und A. Deryckere, Bull. Soc. Chim. Belges **79**, 407 (1970)) und Orthoameisensäureester⁸⁾, Privatmitteil. von F. Eloy.

Zur Untersuchung des Säureabbaues der Verbindungen des Typs **B** zum entsprechenden Amin wählten wir 2-(5-Trifluormethyl-4*H*-1,2,4-triazol-3-yl)benzoesäure (**16**)⁴⁾, die durch Oxidation von 3-Trifluormethyl-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolin⁸⁾ unter optimalen Bedingungen in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich ist⁴⁾. Wie bereits berichtet¹³⁾, reagiert **16** mit 2 Molekülen Diazomethan. Die Bereitung des Methylesters **17** erfolgte nach Brenner¹⁴⁾ mit $\text{SOCl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$.

Den Säureabbau führten wir nach Weinstock¹⁵⁾ durch. Das intermediäre Isocyanat **18** konnten wir jedoch nicht isolieren, da es unter den Versuchsbedingungen zum Triazolochinazolin **19** cyclokondensierte. Dieses reagierte mit einem mol überschüssigem Chlorameisensäureester zu **21**, wenn man nicht für dessen rasche Entfernung während der Reaktion sorgte. 2*N* NaOH spaltete **19** zum Amin **20**, das durch Erhitzen mit Methylisothiocyanat in die Thioxo-Verbindung **22** übergeführt wurde. Die IR-Spektren von **19** und **22** sind erwartungsgemäß sehr ähnlich. Anstelle der Carbonylbande erscheint bei **22** eine Thiocarbonyl-Absorption bei 1320 cm^{-1} .

Aus geschmolzenem Phosphorpentoxid bei 180°C wurde **16** unverändert wiedergewonnen. Ein Cyclokondensationsprodukt **23** konnte nicht isoliert werden.

Herrn Dr. F. Eloy danken wir für die Überlassung von 7-Hydrazinothieno[2,3-*c*]pyridin.

Experimenteller Teil¹⁶⁾

Oxidationen mit Kaliumpermanganat

Methode A: Wie in l. c.⁴⁾ beschrieben.

Methode B: Man löste bzw. suspendierte den Heterocyclus in Pyridin und 2*N* KOH und fügte, wie in l. c.⁴⁾ beschrieben, eine wäßrige Lösung von Kaliumpermanganat zu. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei A.

2-(6-Methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1,2,4-triazin-3-yl)benzoesäure (**3a**): Aus 3-Methyl-4-oxo-4*H*-as-triazino[3,4-*a*]isochinolin (**2a**)⁸⁾ nach Methode A: Ausb. 30%, Zers.-P. $240-250^\circ\text{C}$ (Wasser). — IR (KBr): $3400-2300$ (OH und NH), 1705 cm^{-1} (breit; CO).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ (231.2) Ber. C 57.14 H 3.92 N 18.18 Gef. C 57.11 H 4.12 N 18.28

2-(5-Oxo-6-phenyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazin-3-yl)benzoesäure (**3b**): Aus 4-Oxo-3-phenyl-4*H*-as-triazino[3,4-*a*]isochinolin (**2b**)⁸⁾ nach Methode A: Ausb. 51%, Zers.-P. $264-266^\circ\text{C}$. — IR (KBr): $3400-2300$ und 1690 cm^{-1} (breit).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ (293.3) Ber. C 65.52 H 3.78 N 14.32 Gef. C 65.45 H 3.80 N 14.32

2-(5,6-Dioxo-1,4,5,6-tetrahydro-1,2,4-triazin-3-yl)benzoesäure (**3c**): Aus 3,4-Dioxo-2,3-dihydro-4*H*-as-triazino[3,4-*a*]isochinolin (**2c**) nach Methode A. Ausb. 25%, Zers.-P. 330°C (Wasser). — NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\tau = -2.1$ (breit; OH), -1.1 (breit; NH), $1.7-2.4$ (m; Phenyl-H) im Verhältnis 1 : 2 : 4.

$\cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ (233.2) Ber. C 51.51 H 3.03 N 18.02 O 27.45
Gef. C 51.76 H 3.24 N 17.76 O 27.59

¹³⁾ H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle, R. Merényi und W. R. F. Lingier, Chem. Ber. **108**, 3762 (1975).

¹⁴⁾ M. Brenner und W. Huber, Helv. Chim. Acta **36**, 1109 (1953).

¹⁵⁾ J. Weinstock, J. Org. Chem. **26**, 3511 (1961).

¹⁶⁾ Allgemeine Angaben s. H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle, R. Merényi und W. R. F. Lingier, Chem. Ber. **108**, 3762 (1975).

Phthalimid (1) aus 1: Nach Methode B: Ausb. 28%. Identifiziert durch IR-Vergleich mit authent. Muster.

2-(6-Oxo-4-phenyl-1,6-dihydro-1,3,5-triazin-2-yl)benzoesäure (8): Aus 4-Oxo-2-phenyl-4H-s-triazino[2,1-a]isochinolin (7)⁹⁾ nach Methode B: Ausb. 20%, Zers.-P. 272–276°C (Wasser). – IR (KBr): 3400–2300 und 1705 cm⁻¹ (breit).

C₁₆H₁₁N₃O₃ (293.3) Ber. C 65.52 H 3.78 N 14.33 Gef. C 64.43 H 3.75 N 13.54

2-(5-Oxo-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol-3-yl)benzoesäure (12): Aus 11b (s. unten) nach Methode A: Ausb. 16%, Zers.-P. 240–244°C (Wasser). – IR (KBr): 3400–2300, 1780 und 1680 cm⁻¹.

C₉H₆N₂O₄ (206.1) Ber. C 52.43 H 2.93 N 13.59 Gef. C 52.30 H 3.16 N 13.90

Phthalimid (1) aus 3-Oxo-2,3-dihydro-s-triazolo[3,4-a]isochinolin (13): Nach Methode B: Ausb. 53%. Identifiziert durch IR-Vergleich.

2-(4H-1,2,4-Triazol-3-yl)-3-thiophencarbonsäure (15): Aus Thieno[2,3-c]-s-triazolo[4,3-a]pyridin (14)¹²⁾ nach Methode A: Ausb. 18%, Zers.-P. 260–270°C (Wasser). – IR (KBr): 3400–2300 und 1660 cm⁻¹ (breit).

C₇H₅N₃O₂S (195.1) Ber. C 43.08 H 2.58 N 21.54 Gef. C 42.79 H 2.76 N 21.63

Oxidation von 1-(1-Isochinoly)-3-phenyl-5-pyrazolon (5): Nach Methode A: Ausb. 5% 3b. Identifiziert durch IR-Vergleich.

Synthesen von Heterocyclen

3,4-Dioxo-2,3-dihydro-4H-as-triazino[3,4-a]isochinolin (2c): 5.0 g (31 mmol) 1-Hydrazinoisochinolin und 4.6 g (31 mmol) Oxalsäure-diäthylester erhitzte man 1 h auf 150°C, kühlte auf Raumtemp. ab und kristallisierte aus Essigsäure um: 5.4 g (80%), Schmp. 330–333°C. – IR (KBr): 3400–2750, 1710 und 1675 cm⁻¹.

C₁₁H₇N₃O₂ (213.2) Ber. C 61.98 H 3.31 N 19.71 Gef. C 62.01 H 3.55 N 19.73

1(2H)-Isochinolon-oxim (10a): Zur siedenden Lösung von 60.0 g (0.85 mol) Hydroxylaminhydrochlorid und 32.0 g (0.2 mol) 1-Methoxyisochinolin (9a)¹⁰⁾ in 1500 ml 1-Propanol tropfte man während 30 min unter Rühren Natrium-1-propylat in 1-Propanol (14 g Natrium in 500 ml Propanol). Danach wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt, heiß abfiltriert, das Filtrat eingedampft, mit Wasser gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert: 16 g (50%), Zers.-P. 182–185°C. – NMR ([D₆]DMSO): τ = 0.10 (breit; OH), 0.30 (breit; NH), 1.92 (m; 8-H), 2.54 (m; 5-, 6- und 7-H), 3.04 (d; 3-H), 4.02 (d; 4-H) im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 3 : 1 : 1; J_{3,4} = 7.0 Hz.

C₉H₈N₂O (160.2) Ber. C 67.49 H 5.03 N 17.49 Gef. C 67.15 H 5.11 N 17.17

4-Chlor-1-methoxyisochinolin (9b): Zur Lösung von Natriummethylat in Methanol (3.8 g, 0.15 mol Natrium in 100 ml Methanol) fügte man 15.0 g (75 mmol) 1,4-Dichlorisochinolin, erwärmte 3 h unter Rühren und unter Rückfluß und filtrierte heiß ab. Das Filtrat kühlte man auf 0°C ab, filtrierte und kristallisierte aus Methanol um: 13.0 g (90%), Schmp. 51–51.5°C.

C₁₀H₈ClNO (193.5) Ber. C 62.02 H 4.16 N 7.23 Gef. C 61.77 H 4.41 N 6.93

4-Chlor-1(2H)-isochinolon-oxim (10b): 6.6 g (0.20 mol) Hydroxylamin, dargestellt aus 15.0 g Hydrochlorid und Natriumäthylat, und 10.0 g (0.050 mol) 9b in 500 ml Äthanol erhitzte man 15 h unter Rückfluß, dampfte ein, wusch den Rückstand mit Wasser und kristallisierte aus Chloroform um: 1.0 g (10%), Zers.-P. 164°C.

C₉H₇ClN₂O (194.6) Ber. C 55.54 H 3.62 N 14.40 Gef. C 55.48 H 3.65 N 14.19

3-Oxo-3H-1,2,4-oxadiazolo[3,4-a]isochinolin (11a): In die Lösung von 8.0 g (0.050 mol) 10a in 150 ml Pyridin leitete man bei 0°C unter Stickstoff 5.0 g (55 mmol) Phosgen, goß auf Eis/Wasser,

filtrierte und kristallisierte aus Benzol um: 7.0 g (76%), Schmp. 175–176°C. – IR (KBr): 1780 cm⁻¹ (CO). – NMR ([D₆]DMSO): τ = 1.85 (m; 10-H), 2.0–2.35 (m; 7-, 8- und 9-H), 2.43 (d; 5-H), 3.0 (d; 6-H) im Verhältnis 1 : 3 : 1 : 1; J_{5,6} = 7.3 Hz.

C₁₀H₆N₂O₂ (186.2) Ber. C 64.52 H 3.25 N 15.05 Gef. C 64.44 H 3.22 N 14.95

6-Chlor-3-oxo-3H-1,2,4-oxadiazolo[3,4-a]isochinolin (**11b**): Wie vorstehend aus 6.0 g (0.030 mol) **10b** und 4.0 g (0.040 mol) Phosgen. Ausb. 5.0 g (63%), Schmp. 162–163°C (Tetrachlorkohlenstoff). – IR (KBr): 1785 cm⁻¹ (CO).

C₁₀H₅ClN₂O₂ (220.5) Ber. C 54.44 H 2.28 N 12.70 Gef. C 54.26 H 2.38 N 12.75

Thermolyse von **11a**: 5.0 g (30 mmol) **11a** in 95 g Diphenyläther erhitzte man 15 h auf 250°C. Bei 230°C begann CO₂-Entwicklung. Man kühlte auf Raumtemp. ab und chromatographierte an Silicagel. Mit Äthylacetat wurden 0.30 g einer gelben Verbindung unbekannter Struktur vom Schmp. 228°C (vorher Schmelzen bei 217°C und Wiedererstarren bei 218°C) eluiert.

C₂₁H₁₄N₄ (322.4)_n Ber. C 78.24 H 4.38 N 17.38 Gef. C 78.22 H 4.31 N 17.37

2-(5-Trifluormethyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)benzoesäure-methylester (**17**): Zu 18.0 g (70 mmol) **16** fügte man 200 ml Thionylchlorid. Nachdem die exotherme Reaktion beendet war, erhitzte man 1 h unter Rückfluß, dampfte ein, fügte 200 ml Methanol zu, dampfte ein, behandelte den Rückstand mit einer gesättigten Lösung von Natriumhydrogencarbonat und extrahierte mit Äther. Den Ätherextrakt destillierte man i. Vak.: 17.0 g (90%), Sdp. 143–145°C/0.1 Torr; Sdp. 210–211°C/11 Torr; Schmp. 45°C.

C₁₁H₈F₃N₃O₂ (271.2) Ber. C 48.71 H 2.93 N 15.50 Gef. C 48.73 H 3.06 N 15.43

5-Oxo-2-trifluormethyl-5,6-dihydro-s-triazolo[1,5-c]chinazolin (**19**): Zu 26.0 g (0.10 mol) **16** in 100 ml Aceton tropfte man bei 0°C 25.0 g (0.40 mol) Triäthylamin in 50 ml Aceton und danach 30.0 g (0.50 mol) Chlorameisensäure-äthylester in 50 ml Aceton. Man rührte 30 min bei 0°C, fügte 6.8 g (0.11 mol) Natriumazid in 80 ml Wasser zu und rührte wiederum 1 h. Danach verdünnte man mit 60 ml Wasser und extrahierte mit Toluol. Die Toluollösung tropfte man in einen auf 130°C vorgewärmten Kolben, destillierte das Solvens ab und kristallisierte den Rückstand aus wenig Methanol um: 6.1 g (24%), Schmp. 295–297°C. – IR (KBr): 3400 und 1740 cm⁻¹.

C₁₀H₅F₃N₄O (254.2) Ber. C 47.25 H 1.98 N 22.04 Gef. C 47.17 H 2.07 N 22.12

5-Oxo-2-trifluormethyl-5,6-dihydro-s-triazolo[1,5-c]chinazolin-6-carbonsäure-äthylester (**21**): Wie vorstehend, jedoch wurde die Toluollösung durch langsames Destillieren auf 150 ml konzentriert, 75 ml Äthanol wurden zugegeben und nach 1 h Stehenlassen bei Raumtemp. wurde i. Vak. eingedampft. Den Rückstand kristallisierte man aus Benzol um: 2.6 g (32%), Schmp. 194–197°C. – IR (KBr): 1785 und 1745 cm⁻¹.

NMR ([D₆]DMSO): τ = 2.38 (m; 10-H), 2.8–3.2 (m; 7-, 8- und 9-H), 5.72 (q; CH₂), 8.68 (t; CH₃) im Verhältnis 1 : 3 : 2 : 3.

C₁₃H₉F₃N₄O₃ (326.2) Ber. C 47.86 H 2.78 N 17.18 Gef. C 47.82 H 3.16 N 17.00

2-(3-Trifluormethyl-s-triazol-5-yl)anilin (**20**): 2.5 g (11 mmol) **19** in 100 ml 2 N NaOH erhitzte man 2 h unter Rückfluß, neutralisierte und extrahierte kontinuierlich 2 Tage mit Äther. Den Extrakt-rückstand kristallisierte man aus Benzol um: 1.5 g (70%), Schmp. 159–160°C. – NMR ([D₆]DMSO): τ = 0.5–2.5 (breit; NH und NH₂), 2.88 (m; Phenyl-H, wahrscheinlich in α-Stellung zum Triazolring), 3.1–4.1 (m; restliche Phenyl-H) im Verhältnis 3 : 1 : 3.

C₉H₇F₃N₄ (228.2) Ber. C 47.37 H 3.20 N 24.56 Gef. C 47.49 H 3.32 N 24.73

5-Thioxo-2-trifluormethyl-5,6-dihydro-s-triazolo[1,5-c]chinazolin (**22**): 4.6 g (20 mmol) **20** und 1.8 g (22 mmol) Methylisothiocyanat in 20 ml Dimethylsulfoxid erhitzte man 6 h auf 130°C,

filtrierte bei Raumtemp., wusch den Rückstand mit siedendem Cyclohexan und kristallisierte aus Benzol um: 2.9 g (54%), Schmp. 160–163 °C. – IR (KBr): 3400 und 1320 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{F}_3\text{N}_4\text{S}$ (270.2) Ber. C 44.45 H 1.87 N 20.73 Gef. C 44.37 H 2.08 N 20.92

Thermolyse von 16: 5.0 g 16 und 15 g Phosphorpentoxid erhitzte man 10 min unter Stickstoff im Ölbad auf 180 °C. Bei Raumtemp. fügte man Eis zu, filtrierte und extrahierte das wäßrige Filtrat mit Äther. Insgesamt wurden 4.5 g (90%) 16 isoliert.

[178/75]