

Synthesen kondensierter Triazine, III¹⁾

Weitere Synthesen von Oxo-s-triazinen und kondensierten Triazolen

Hans Reimlinger*, Fernand Billiau und Willy R. F. Lingier

Union Carbide European Research Associates, Brüssel*)

Eingegangen am 17. April 1975

N-(Dichlormethylen)benzamid (**1a**) reagiert mit 2-Aminochinolin zum *N*-Benzoylguanidin-Derivat **4a** und dem kondensierten Oxo-*s*-triazin **3**. Weder **1a** noch 2,2,2-Trichlor-*N*-(dichlormethylen)acetamid (**1b**) oder das nur in Lösung dargestellte *N*-(Dichlormethylen)-2,2,2-trifluoroacetamid (**1c**) liefern mit 2-Amino-3-äthyl-6-methylpyridin (**8**) das kondensierte Oxo-*s*-triazin, sondern lediglich die entsprechenden Guanidin-Derivate **4b**, **5b** bzw. **7b**. **1c** reagiert mit 1-Aminoisochinolin (**10**) zum *s*-Triazin **11**, das unabhängig aus 2,2,2-Trifluor-*N*-(1-isochinoly)acetamidin (**12**) und Phosgen erhalten wird. Ausgehend von Chlordifluoroacetonitril werden nach bekannten Verfahren kondensierte Oxo-*s*-triazine sowie kondensierte *s*-Triazole bereitet.

Syntheses of Condensed Triazines, III¹⁾

Further Syntheses of Oxo-*s*-triazines and Condensed Triazoles

N-(Dichloromethylene)benzamide (**1a**) reacts with 2-aminoquinoline to give the *N*-benzoylguanidine derivative **4a** and the condensed oxo-*s*-triazine **3**. Neither **1a** nor 2,2,2-trichloro-*N*-(dichloromethylene)acetamide (**1b**) or *N*-(dichloromethylene)-2,2,2-trifluoroacetamide (**1c**) — obtained only in solution — react with 2-amino-3-ethyl-6-methylpyridine (**8**) to give the condensed oxo-*s*-triazine. Instead the corresponding guanidine derivatives **4b**, **5b**, and **7b** are obtained. **1c** reacts with 1-aminoisochinoline (**10**) to yield the *s*-triazine **11**, which is synthesized independently from 2,2,2-trifluoro-*N*-(1-isochinoly)acetamidine (**12**) and phosgene. With chlorodifluoroacetonitrile as starting material condensed oxo-*s*-triazines and also condensed *s*-triazoles are prepared by known procedures.

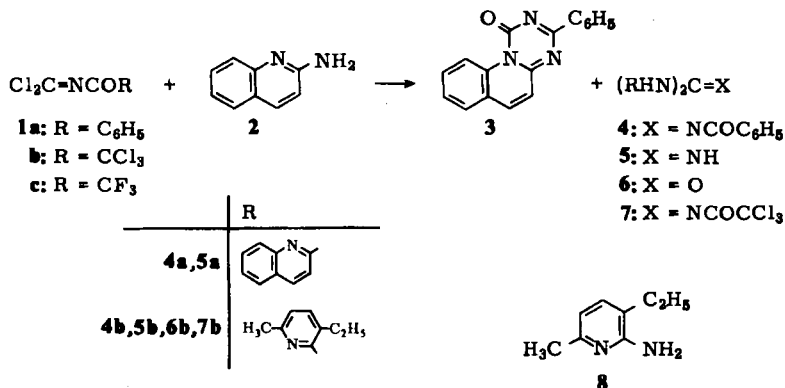
A. Reaktion von *N*-(Dichlormethylen)amiden mit cyclischen Amidinen

Bei der Reaktion von *N*-(Dichlormethylen)benzamid (**1a**) mit Amidinen entstanden in allen untersuchten Fällen die entsprechenden Oxo-*s*-triazine¹⁾. Beim Versuch, diese Reaktion auf einige andere cyclische Amidine zu übertragen, wurden nicht die entsprechenden *s*-Triazine, sondern *N*-Acyguanidine oder ein Gemisch der beiden gebildet.

Bei der Reaktion von **1a** mit 2-Aminochinolin (**2**) entstand zu 23% *N*²-Benzoyl-*N*¹,*N*³-bis(2-chinoly)guanidin (**4a**) und nur zu 5% das Triazin **3**. Mit ≈3proz. Kalilauge in Äthanol wurde **4a** in das Guanidin **5a** übergeführt.

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

¹⁾ II. Mittel.: H. Reimlinger, Chem. Ber. 104, 2801 (1971).



Die Reaktion von **1a** mit 2-Amino-3-äthyl-6-methylpyridin^{2,3)} (**8**), dessen Darstellung am besten durch Erhitzen von 5-Äthyl-2-methylpyridin mit einem mol techn. Natriumamid auf ca. 200°C ohne Solvens erfolgt, lieferte nur das *N*-Benzoylguanidin-Derivat **4b**, das entsprechend **5a** in **5b** übergeführt wurde. Das Harnstoffderivat **6b** entstand aus **8** und Chlorameisensäure-äthylester in Triäthylamin (60% Ausbeute).

Auch bei der Umsetzung von 2,2,2-Trichlor-*N*-(dichlormethylen)acetamid (**1b**)⁴⁾ mit **8** wurde nicht das entsprechende Oxo-*s*-triazin erhalten, sondern ein Gemisch aus **5b** und dessen *N*-Trichloracetyl-Derivat **7b**, das wiederum wie oben in **5b** übergeführt wurde.

Durch Chlorierung von *N*-Methyltrifluoracetamid⁵⁾ in Tetrachlorkohlenstoff bereiteten wir eine Lösung des *N*-(Dichlormethylen)-2,2,2-trifluoracetamids (**1c**), das mit dem Solvens azeotrop destillierte. Die Charakterisierung von **1c** erfolgte durch Überführung in das *N*-(Trifluoracetyl)guanidin **9** sowie durch sein IR-Spektrum in Tetrachlorkohlenstoff, das praktisch mit dem von **1b** identisch war (Tab.).

Tab. Vergleich der IR-Absorptionsbanden von **1b**, **c** in Tetrachlorkohlenstoff

	C=O	IR-Absorption (in cm ⁻¹) von N=C	CCl ₂
1b	1760	1650	925
1c	1760	1655	935

Bei der Reaktion von **1c** mit **8** entstand das Hydrochlorid von **5b**, das mit einer Base in **5b** übergeführt wurde. Mit 1-Aminoisochinolin (**10**) reagierte **1c** zum 4-Oxo-2-trifluormethyl-4*H*-*s*-triazino[2,1-*a*]isochinolin (**11**), das ebenfalls aus dem Amidin **12**⁶⁾ und Phosgen entstand.

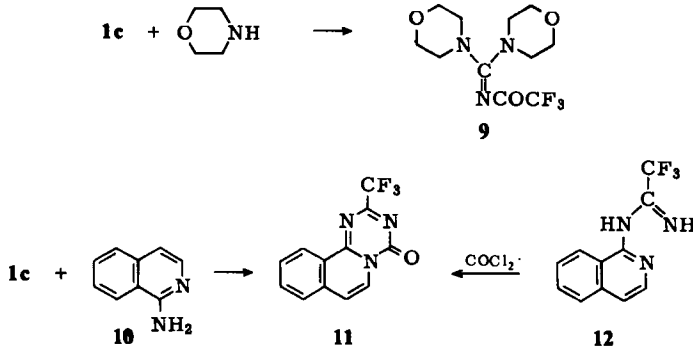
²⁾ A. E. Tschitschibabin und M. S. Vidonova, J. Russ. Phys. Chem. Soc. **53**, 238 (1921) [C. A. **18**, 2342 (1924)].

³⁾ Chem. Fabr. Schering (Erf. Horsters-Dohrn), D. R. P. 398 204 (1923) [C. A. **18** II, 1409 (1924)].

⁴⁾ K. Grohe, E. Degener und H. Holtschmidt, Liebigs Ann. Chem. **730**, 133 (1969).

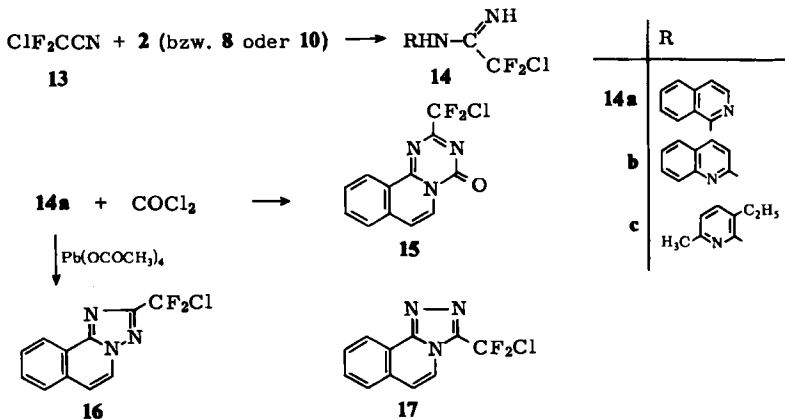
⁵⁾ E. R. Bissel und M. Finger, J. Org. Chem. **24**, 1256 (1959).

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

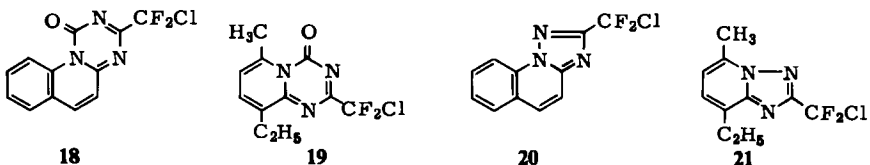


B. Kondensationsprodukte aus 2-Chlor-2,2-difluoracetamiden

Dem Trifluoracetonitril entsprechend⁶⁾ reagierte Chlordifluoracetonitril (13) bereits bei Raumtemperatur mit heterocyclischen Aminen unter Bildung der entsprechenden Chlordifluoracetamide 14a–c, die als Ausgangsprodukte zur Synthese von Oxo-s-triazinen oder kondensierten s-Triazolen dienten. So führte die Oxidation des Amidins 14a mit Bleitetraacetat^{6, 7)} zum 2-(Chlordifluormethyl)-s-triazolo[5,1-a]isochinolin (16). Es war verschieden vom isomeren 3-(Chlordifluormethyl)-s-triazolo[3,4-a]isochinolin (17), das auf bekanntem Weg⁸⁾ aus Chlordifluoressigsäure und 1-Hydrazinoisochinolin bereitet wurde. Die Reaktion von 14a mit Phosgen führte zum Oxo-s-triazin 15.



Analog wurden die Oxo-s-triazine 18 und 19 sowie die kondensierten s-Triazole 20 und 21 bereitet. Ihre charakteristischen Spektren (exp. Teil) stehen im Einklang mit deren



⁷⁾ Vgl. J. D. Bower und G. R. Ramage, J. Chem. Soc. 1957, 4506.

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

Struktur. *s*-Triazolo[1,5-*a*]pyridine vom Typ **21** sowie *s*-Triazolo[5,1-*a*]isochinoline vom Typ **16** wurden bereits beschrieben^{6,7)}, während **20** der erste Vertreter der noch unbekanntes *s*-Triazolo[1,5-*a*]chinoline ist.

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

Experimenteller Teil⁹⁾

(mitbearbeitet von M. A. Peiren)

*N*²-Benzoyl-*N*¹,*N*³-bis(2-chinoly)guanidin (**4a**) und 1-Oxo-3-phenyl-1*H*-*s*-triazino[1,2-*a*]chinolin (**3**): Zu 15.0 g (0.070 mol) *N*-(Dichlormethylen)benzamid (**1a**) in 100 ml Äthylacetat tropfte man bei Raumtemp. unter Rühren während 3 h aus 2 Tropftrichtern gleichzeitig 10.0 g (0.070 mol) 2-Aminochinolin (**2**) in 100 ml Äthylacetat und 15 ml (0.10 mol) Triäthylamin in 100 ml Äthylacetat. Danach erwärmte man unter Rückfluß, filtrierte bei Raumtemp., wusch den Rückstand mit Äthylacetat, dampfte die Äthylacetatlösung ein, rieb den Rückstand mit Methanol an, filtrierte und kristallisierte aus Pyridin um: 0.90 g (5%) **3**, Schmp. 266–268 °C. – IR (KBr): 1695 cm⁻¹ (CO). Keine OH- oder NH-Absorption. – NMR (CF₃CO₂D): τ = 1.12 (m; 10-H), 1.83 (d; 5-H), 1.9 bis 3.2 (m; restliche Protonen) im Verhältnis 1 : 1 : 9.

C₁₇H₁₁N₃O (273.3) Ber. C 74.71 H 4.06 N 15.38 Gef. C 74.71 H 4.09 N 15.50

Die in Äthylacetat unlösliche Fraktion wusch man mit Wasser und kristallisierte aus Pyridin um: 7.3 g (23%) **4a**, Schmp. 189–190 °C.

C₂₆H₁₉N₅O (417.5) Ber. C 74.80 H 4.59 N 16.78 Gef. C 74.75 H 4.71 N 16.85

N,N-Bis(2-chinoly)guanidin (**5a**): 1.5 g (3.0 mmol) **4a** und 0.60 g (10 mmol) Kaliumhydroxid in 20 ml Äthanol erwärmte man 1 h auf dem Wasserbad, filtrierte heiß ab, wusch den Rückstand mit Wasser und kristallisierte aus Butanol um: 0.70 g (66%), Schmp. 246–247 °C. – IR (KBr): 3400–2600 (NH), 1655 cm⁻¹ (C=NH).

C₁₉H₁₅N₅ (313.4) Ber. C 72.82 H 4.83 N 22.35 Gef. C 73.04 H 4.90 N 22.05

2-Amino-3-äthyl-6-methylpyridin (**8**): 300 g (2.5 mol) 5-Äthyl-2-methylpyridin und 100 g (ca. 2.5 mol) technisches Natriumamid erhitzte man langsam unter Rühren im Ölbad auf 190–200 °C (Badtemp.). Nachdem die homogene, flüssige Masse erstarrte, wurde noch 2 h auf 200 °C erwärmt, bei Raumtemp. wurden 600 g Eis zugegeben und gerührt, bis sich nichts mehr löste. Man dekanterte die organische Phase, extrahierte die wäßrige Phase mit Benzol, dampfte die getrocknete Benzollösung und organische Phase bei 60 °C i. Vak. ein und destillierte den Rückstand i. Vak.: Sdp. 82–88 °C/0.5 Torr. In der Kühlfalle isolierte man 75 g 5-Äthyl-2-methylpyridin. Ausb. 170 g (68%, ber. auf umgesetztes 5-Äthyl-2-methylpyridin), Schmp. 48 °C (Petroläther) (Lit.²⁾ 48–48.5 °C).

*N*²-Benzoyl-*N*¹,*N*³-bis(3-äthyl-6-methyl-2-pyridyl)guanidin (**4b**): Wie bei **4a** aus 13.6 g (0.10 mol) **8** und 20.2 g (0.10 mol) **1a**. Ausb. 6.0 g (30%), Schmp. 105–107 °C (Cyclohexan). – IR (KBr): 3400 (NH), 1730 (C=O), 1660 cm⁻¹ (C=N).

C₂₄H₂₇N₅O (401.5) Ber. C 71.79 H 6.78 N 17.44 Gef. C 71.86 H 6.65 N 17.54

N,N'-Bis(3-äthyl-6-methyl-2-pyridyl)guanidin (**5b**): Wie bei **5a** aus 1.5 g (3.2 mmol) **4b** und 0.56 g (10 mmol) Kaliumhydroxid. Ausb. 0.90 g (81%), Schmp. 105–107.5 °C. – IR (KBr): 3400–2600 (NH), 1650 cm⁻¹ (C=NH).

C₁₇H₂₃N₅ (297.4) Ber. C 68.65 H 7.80 N 23.56 Gef. C 68.13 H 7.65 N 23.76

⁹⁾ Allgemeine Angaben s. H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle, R. Merényi und W. R. F. Lingier, Chem. Ber. **108**, 3762 (1975).

1.0 g **5b** wurden nach 8stdg. Erhitzen mit 3.5 g NaOH in 35 ml Wasser und 35 ml Äthanol wiedergewonnen.

N,N'-Bis(3-äthyl-6-methyl-2-pyridyl)harnstoff (**6b**): Zu 13.6 g (0.10 mol) **8** in 150 ml Triäthylamin fügte man bei 40°C während 30 min 22.0 g (0.20 mol) Chlorameisensäure-äthylester, goß bei Raumtemp. auf Eis/Wasser und extrahierte mit Äther. Den Extrakt rückstand kristallisierte man aus Cyclohexan um: 9.0 g (60%), Schmp. 154.5°C. — IR (KBr): 3350–2900 (NH), 1680 cm⁻¹ (CO).

C₁₇H₂₂N₄O (298.4) Ber. C 68.43 H 7.43 N 18.78 Gef. C 68.58 H 7.33 N 19.04

*N*¹, *N*³-Bis(3-äthyl-6-methyl-2-pyridyl)-*N*²-(trichloracetyl)guanidin (**7b**): Wie bei **4a** aus 13.6 g (0.10 mol) **8** und 17.8 g (0.10 mol) 2,2,2-Trichlor-*N*-(dichlormethylen)acetamid⁴⁾ (**1b**). Ausb. 3.0 g (14%), Schmp. 135–137°C. — IR (KBr): 3350–2900 (NH), 1665 cm⁻¹ (CO).

C₁₉H₂₂Cl₃N₅O (442.8) Ber. C 51.54 H 5.01 N 15.82 Gef. C 51.53 H 5.19 N 15.80

Aus den Mutterlaugen wurden durch Chromatographie an Silicagel 2.9 g (10%) **5b** isoliert, identifiziert durch IR-Vergleich. **7b** wurde wie **4a** mit Kaliumhydroxid in **5b** übergeführt. Ausb. 91%, identifiziert durch IR-Vergleich.

Tetrachlorkohlenstoff-Lösung von N-(Dichlormethylen)-2,2,2-trifluoracetamid (**1c**): In die Suspension von 12.7 g (0.10 mol) 2,2,2-Trifluor-*N*-methylacetamid⁵⁾ in 70 ml Tetrachlorkohlenstoff leitete man unter Bestrahlung mit einer Quecksilber-Tauchlampe von Philips (HPK 125 W) bei Rückflußtemp. des Solvens 22.0 g (0.30 mol) Chlor ein. Man filtrierte und destillierte bei 77°C ab. Gemäß Gaschromatogramm enthielt die Lösung ca. 6.0 g (31%) **1c**. — IR s. Tab.

N-(Dimorpholinomethylen)-2,2,2-trifluoracetamid (**9**): Zu der aus 12.7 g (0.10 mol) 2,2,2-Trifluor-*N*-methylacetamid dargestellten Lösung von **1c** in Tetrachlorkohlenstoff fügte man bei Raumtemp. unter Rühren 17.4 g (0.20 mol) Morpholin. Nach 15 h filtrierte man ab, behandelte den Niederschlag mit 10proz. Natronlauge und extrahierte mit Chloroform. Den Chloroformextrakt kristallisierte man aus Benzol um: 9.0 g (27% ber. auf 2,2,2-Trifluor-*N*-methylacetamid), Schmp. 156–158°C.

C₁₁H₁₆F₃N₃O₃ (295.3) Ber. C 44.73 H 5.46 N 14.24 Gef. C 44.35 H 5.50 N 14.25

Hydrochlorid von 5b aus 8 und 1c: Zu der aus 25.4 g (0.20 mol) 2,2,2-Trifluor-*N*-methylacetamid dargestellten Lösung von **1c** in Tetrachlorkohlenstoff fügte man 8.0 g (60 mmol) **8** und 20 ml Triäthylamin, erhitzte 1 h unter Rückfluß, filtrierte ab und behandelte den Rückstand mit 10proz. Natronlauge. Danach extrahierte man mit Chloroform, säuerte den Extrakt mit 2 N HCl an, filtrierte ab und kristallisierte aus Äthylacetat um: 2.0 g (20% ber. auf **8**), Schmp. 207–209°C.

[C₁₇H₂₄N₅]Cl (333.8) Ber. C 61.15 H 7.25 N 20.98 Gef. C 61.35 H 7.30 N 21.19

Ein Teil des Hydrochlorids wurde mit Natriummethylat in **5b** übergeführt, das durch IR-Vergleich identifiziert wurde.

4-Oxo-2-trifluormethyl-4H-s-triazino[2,1-a]isochinolin (**11**)

a) Aus **10** und **1c**: Zu der aus 12.7 g (0.10 mol) 2,2,2-Trifluor-*N*-methylacetamid dargestellten Lösung von **1c** in Tetrachlorkohlenstoff fügte man 14 ml Triäthylamin und 3.6 g (25 mmol) 1-Aminoisochinolin (**10**) in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff und erhitzte 1 h unter Rückfluß. Man filtrierte bei Raumtemp. ab, behandelte den Rückstand mit 10proz. Natronlauge, extrahierte mit Chloroform und chromatographierte den Chloroformextrakt über Silicagel. Mit Cyclohexan/Äthylacetat (1 : 1) eluierte man 0.80 g (12% ber. auf 1-Aminoisochinolin) **11**, Schmp. 194–195°C (Benzol). — IR (KBr): 1725 cm⁻¹ (CO).

C₁₂H₆F₃N₃O (265.2) Ber. C 54.34 H 2.28 N 15.85 Gef. C 54.05 H 2.40 N 15.63

b) Aus 2,2,2-Trifluor-*N*-(1-isochinolyloxy)acetamidin (**12**): Zu 1.7 g (7.1 mmol) **12**⁶⁾ in 10 ml Pyridin tropfte man bei 10°C 2.0 g (20 mmol) Phosgen in 16 ml Chloroform, ließ 12 h bei Raumtemp.

stehen, dampfte ein, behandelte den Rückstand mit Wasser und kristallisierte aus Benzol um: 1.1 g (58%) 11, identifiziert durch IR-Vergleich.

Reaktion von Chlordifluoracetamid mit den Aminen 2, 8 und 10: In die Lösung von 0.10 mol Amin in 200 ml Acetonitril leitete man bei Raumtemp. gasförmiges Chlordifluoracetamid, dargestellt aus 25 g (0.20 mol) Chlordifluoracetamid und 20 g (0.15 mol) Phosphorpentoxid in 100 ml Mesitylen. Die Apparatur war mit einem CO₂-gekühlten Rückflußkühler ausgerüstet. Man ließ 15 h bei Raumtemp. stehen, dampfte das Solvens ab und destillierte oder kristallisierte den Rückstand.

2-Chlor-2,2-difluor-N-(1-isochinoly)acetamidin (14a): Ausb. 98%, Schmp. 49–50°C (Hexan). – IR (KBr): 3350 (NH), 1650 cm⁻¹ (C=NH). – NMR ([D₆]DMSO): τ = 1.23 (m; 8-H), 1.61 (d; 3-H), 2.18 (m; 5-, 6- und 7-H), 2.40 (d; 4-H) im Verhältnis 1 : 1 : 3 : 1; J_{3,4} = 6 Hz.

C₁₁H₈ClF₂N₃ (255.7) Ber. C 51.68 H 3.15 N 16.44 Gef. C 51.88 H 2.92 N 16.61

N-(2-Chinoly)-2-chlor-2,2-difluoracetamidin (14b): Ausb. 95%, Schmp. 102–103°C (Cyclohexan). – IR (KBr): 3350 (NH), 1645 cm⁻¹ (C=NH). – NMR ([D₆]DMSO): τ = 1.58 (d; 3-H), 2.14 (m; 5-, 6-, 7- und 8-H), 2.59 (d; 4-H) im Verhältnis 1 : 4 : 1; J_{3,4} = 9 Hz.

C₁₁H₈ClF₂N₃ (255.7) Ber. C 51.68 H 3.15 N 16.44 Gef. C 51.74 H 3.05 N 16.65

N-(3-Äthyl-6-methyl-2-pyridyl)-2-chlor-2,2-difluoracetamidin (14c): Ausb. 98%, Sdp. 141°C/11 Torr. – IR (Film): 3350 (NH), 1660 cm⁻¹ (C=NH). – NMR ([D₆]DMSO): τ = 2.5 (d; 4-H), 3.13 (d; 3-H), 7.16 (q; CH₂), 7.51 (s; CH₃), 8.80 (t; CH₃) im Verhältnis 1 : 1 : 2 : 3 : 3; J_{3,4} = 7.5; J_{CH₂/CH₃} = 7.5 Hz.

C₁₀H₁₂ClF₂N₃ (247.7) Ber. C 48.50 H 4.88 N 16.98 Gef. C 48.54 H 4.95 N 17.21

Reaktion der 2-Chlor-2,2-difluoracetamide mit Phosgen: Die Amidine 14a–c wurden, wie bei 11 beschrieben, mit Phosgen umgesetzt.

2-(Chlordifluormethyl)-4-oxo-4H-s-triazino[2,1-a]isochinolin (15): Ausb. 50%, Schmp. 216°C (Benzol). – IR (KBr): 1735 cm⁻¹ (CO). – NMR ([D₆]DMSO): τ = 1.09 (m; 11-H), 1.26 (d; 6-H), 2.0 (m; 8-, 9- und 10-H), 2.04 (d; 7-H) im Verhältnis 1 : 1 : 3 : 1; J_{6,7} = 7.2 Hz.

C₁₂H₆ClF₂N₃O (281.7) Ber. C 51.17 H 2.14 N 14.92 Gef. C 50.94 H 2.07 N 15.09

3-(Chlordifluormethyl)-1-oxo-1H-s-triazino[1,2-a]chinolin (18): Ausb. 90%, Schmp. 218 bis 220°C (Benzol). – IR (KBr): 1720 cm⁻¹ (CO). – NMR ([D₆]DMSO; 90°C): τ = 0.46 (m; 10-H), 1.37 (d; 5-H), 2.03 (m; 7-, 8- und 9-H), 2.4 (d; 6-H) im Verhältnis 1 : 1 : 3 : 1; J_{5,6} = 8.8 Hz.

C₁₂H₆ClF₂N₃O (281.7) Ber. C 51.17 H 2.14 N 14.92 Gef. C 50.89 H 2.38 N 15.19

9-Äthyl-2-(chlordifluormethyl)-6-methyl-4-oxo-4H-pyrido[1,2-a]-s-triazin (19): Ausb. 75%, Schmp. 143–145°C (Cyclohexan). – IR (KBr): 1710 und 1725 cm⁻¹ (CO). – NMR ([D₆]DMSO): τ = 1.81 (d; 8-H), 2.5 (d; 7-H), 7.02 (s; CH₃), 7.09 (q; CH₂), 8.73 (t; CH₃) im Verhältnis 1 : 1 : 3 : 2 : 3; J_{7,8} = 7.5; J_{CH₂/CH₃} = 7.5 Hz.

C₁₁H₁₀ClF₂N₃O (273.7) Ber. C 48.27 H 3.68 N 15.35 Gef. C 48.15 H 3.57 N 15.76

Oxidation der 2-Chlor-2,2-difluoracetamide mit Bleitetraacetat: 0.050 mol Amidin und 0.20 mol Bleitetraacetat wurden in 200 ml Benzol 24 h unter Rückfluß erhitzt, bei Raumtemp. wurde abfiltriert, die Benzollösung mit 2 N NaOH gewaschen, getrocknet und eingedampft. Den Rückstand destillierte man oder kristallisierte um.

2-(Chlordifluormethyl)-s-triazolo[5,1-a]isochinolin (16): Ausb. 83%, Schmp. 156–157°C (Cyclohexan). – NMR ([D₆]DMSO): τ = 1.21 (d; 5-H), 1.5 (m; 10-H), 2.06 (m; 7-, 8- und 9-H), 2.28 (d; 6-H) im Verhältnis 1 : 1 : 3 : 1; J_{5,6} = 7 Hz.

C₁₁H₆ClF₂N₃ (253.6) Ber. C 52.10 H 2.38 N 16.57 Gef. C 52.10 H 2.61 N 16.50

2-(Chlordifluormethyl)-s-triazolo[1,5-a]chinolin (20): Ausb. 80%_o, Schmp. 158–159°C (Cyclohexan). – NMR ([D₆]DMSO): $\tau = 1.73$ (d; 4-H), 1.92 (m; 6-, 7-, 8- und 9-H), 2.12 (d; 5-H) im Verhältnis 1 : 4 : 1; $J_{4,5} = 9$ Hz.

C₁₁H₆ClF₂N₃ (253.6) Ber. C 52.10 H 2.38 N 16.57 Gef. C 52.06 H 2.47 N 16.41

8-Äthyl-2-(chlordifluormethyl)-5-methyl-s-triazolo[1,5-a]pyridin (21): Ausb. 83%_o, Sdp. 158°C/11 Torr. – NMR (CDCl₃): $\tau = 2.58$ (d; 7-H), 3.06 (d; 6-H), 6.88 (q; CH₂), 7.20 (s; CH₃), 8.60 (t; CH₃) im Verhältnis 1 : 1 : 2 : 3 : 3; $J_{6,7} = 7.5$; $J_{CH_2/CH_3} = 7.5$ Hz.

C₁₀H₁₀ClF₂N₃ (245.7) Ber. C 48.89 H 4.10 N 17.11 Gef. C 49.29 H 3.98 N 16.88

3-(Chlordifluormethyl)-s-triazolo[3,4-a]isochinolin (17): 8.0 g (0.050 mol) 1-Hydrazinoisochinolin in 60 ml Chlordifluoressigsäure erhitzte man 2 h unter Rückfluß, dampfte ein, behandelte den Rückstand mit wäßriger NaHCO₃-Lösung und kristallisierte aus Cyclohexan um: 11.3 g (45%), Schmp. 119–120°C. – NMR ([D₆]DMSO): $\tau = 1.33$ (m; 10-H), 1.60 (d; 5-H), 1.9–2.3 (m; 7-, 8- und 9-H), 2.37 (d; 6-H) im Verhältnis 1 : 1 : 3 : 1; $J_{5,6} = 7.4$ Hz.

C₁₁H₆ClF₂N₃ (253.6) Ber. C 52.10 H 2.38 N 16.57 Gef. C 52.20 H 2.64 N 16.33

[181/75]