

## 3-Diazoindazole: Photochemie, Thermochemie, Cycloadditionen

Heinz Dürr\* und Heribert Schmitz

FB 14.1 – Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 29. September 1977

Die Photolyse oder Thermolyse des 3-Diazoindazols **1a** liefert unter Stickstoffabspaltung das Carben **2**, das sich über eine Nitrenzwischenstufe **3** unter Bildung der Azoverbindung **6** stabilisiert. Weiterhin stellen die 3-Diazoindazole **1** Dipole mit inversem Elektronenbedarf dar, die mit elektronenreichen Alkinen bzw. Olefinen in einer neuen Reaktion die Triazino-indazole **9** liefern.

### 3-Diazoindazoles: Photochemistry, Thermochemistry, Cycloadditions

On photolysis or thermolysis the 3-diazoindazole **1a** eliminates nitrogen with formation of the carbene **2**. This rearranges *via* a nitrene intermediate **3** to the azo-compound **6**. In the presence of electron-rich olefines and alkynes the 3-diazoindazoles **1** react also as dipoles with inverse electron demand affording triazino-indazoles **9**.

3-Diazoindazole sollten mit Alkinen 1,3-dipolare Cycloaddition zu Triazino-indazolen eingehen. Letztere haben sowohl als Farbstoffe<sup>1)</sup> wie auch als Pharmaka<sup>2)</sup> Interesse gefunden.

Über die Photochemie von 3-Diazoindazolen wurde bereits berichtet<sup>3)</sup>. Die intermediär gebildeten Carbene reagieren mit Olefinen bzw. Aromaten zu den entsprechenden Einschleppungsprodukten. Mit Alkohol liefern sie durch Wasserstoffabstraktion neben Aldehyden bzw. Ketonen die Indazole.

Verschiedene Verfahren zur Darstellung von 1,2,4-Triazino-indazolen sind in jüngster Zeit beschrieben worden<sup>4)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Blitzthermolyse bzw. die Photolyse der 3-Diazoindazole in Cyclohexan berichtet. Dabei wird speziell die intramolekulare Umlagerung des Carbens diskutiert. Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem dipolaren Charakter der 3-Diazoindazole, die mit Alkinen bzw. Olefinen Cycloaddition eingehen.

### 1. Blitzthermolyse des 6-Chlor-3-diazoindazols (**1a**)

Die Blitzthermolyse ist besonders dazu geeignet, intramolekulare Umlagerungen zu studieren. Der Vorteil dieser Methode ist die äußerst kurze Verweilzeit ( $10^{-3}$  bis 1 s) in einer hochoverhitzten

<sup>1)</sup> CIBA-GEIGY AG (Erf. V. Ramanathan) D. O. S. 2417916 (17. Okt. 1974).

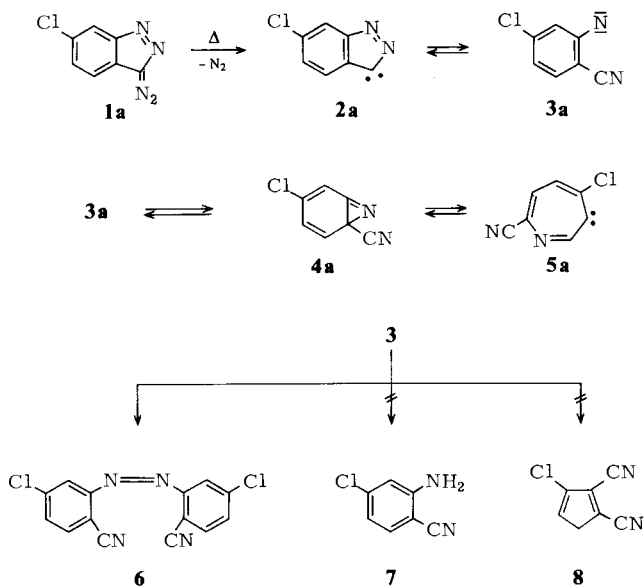
<sup>2)</sup> T. Novinsou, T. Okate, R. K. Robins und T. R. Matthews, J. Med. Chem. **19**, 517 (1976).

<sup>3)</sup> U. Simon, O. Süs und L. Horner, Liebigs Ann. Chem. **697**, 17 (1966).

<sup>4)</sup> G. R. Bedjort, F. C. Cooper, M. W. Partridge und M. F. G. Stevens, J. Chem. Soc. **1963**, 5901; J. Slouka, D. Buczkowska und V. Bekarek, Collect. Czech. Chem. Commun. **41**, 3090 (1976).

Zone und das sofortige Ausfrieren der Reaktionsprodukte in flüssigem Stickstoff<sup>5)</sup>. Heterocyclische Diazoverbindungen wurden in den letzten Jahren eingehend von *Wentrup*<sup>6)</sup> untersucht.

Die Blitzthermolyse des 3-Diazoindazols **1a** ( $T = 380^\circ\text{C}$ , 0,5 Torr) liefert unter Stickstoffabspaltung das Carben **2**, das eine intramolekulare Umlagerung zu dem entsprechenden Nitren **3** und seinen Isomeren, dem isomeren Azabenzocyclopropen oder Azirin **4** und dem Azacycloheptatrienyliden **5** eingehen sollte.



Unter den angegebenen Bedingungen entsteht neben braunschwarzen Polymeren die Azoverbindung **6** als einziges Reaktionsprodukt in 27proz. Ausbeute. Dies deutet darauf hin, daß die freie Enthalpie von **3** wesentlich geringer als die von **2** ist, d. h. die Produkte bilden sich ausschließlich ausgehend von dem Nitren **3**.

Weitere mögliche Reaktionsprodukte wie zum Beispiel das Anilin **7** und das Cyclopentadien **8** werden nicht gebildet<sup>7)</sup>. Die Abb. 1 gibt das wahrscheinliche Energieprofil von **1a** zu den möglichen Reaktionsprodukten wieder.

Dies steht in gutem Einklang mit früheren kinetischen Untersuchungen und Abschätzungen ähnlicher Isomerisierungen von *Wentrup*<sup>8)</sup>.

Die Konstitution der Azoverbindung **6** wurde mit Hilfe spektroskopischer Daten sowie aufgrund der Reaktionsweise analoger Verbindungen<sup>8)</sup> zugeordnet. Für **6** ist besonders das Massenspektrum charakteristisch, das Peaks bei  $m/e = 372, 374 (M^+ - \text{N}_2); 162, 164, 166 (M^+ - \text{ClC}_6\text{H}_3\text{CN})$  und bei  $136, 138 (\text{ClC}_6\text{H}_3\text{CN})$  aufweist. Das IR-Spektrum zeigt die CN-Valenzschwingung bei  $2235 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>5)</sup> G. Seyboldt, *Angew. Chem.* **89**, 377 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 365 (1977).

<sup>6)</sup> C. Wentrup, *Top. Curr. Chem.* **62**, 173 (1976).

<sup>7)</sup> C. Wentrup, *Top. Curr. Chem.* **62**, 235 (1976).

<sup>8)</sup> C. Wentrup, *Tetrahedron* **30**, 1301 (1974).

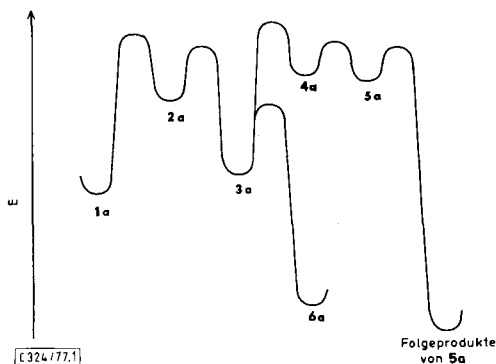


Abb. 1. Energieprofil für die Blitzthermolysen der Diazoverbindung **1a** zu den möglichen Reaktionsprodukten

## 2. Photolyse von 6-Chlor-3-diazoindazol (**1a**) in Cyclohexan

Die Photolyse von **1a** mit UV-Licht der Wellenlänge  $\lambda \geq 366$  nm (GWV-Filter) in absol. Cyclohexan liefert unter Stickstoffabspaltung in 5proz. Ausbeute die aus der Blitzthermolysen bekannte Azoverbindung **6**. Von weiteren Untersuchungen wurde Abstand genommen, da Einschleppreaktionen von **1a** in das Lösungsmittel bzw. Olefine und Aromaten bereits beschrieben sind<sup>3)</sup>.

## 3. Cycloadditionen der 3-Diazoindazole **1** an Olefine bzw. Alkine

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem dipolaren Charakter der 3-Diazoindazole **1**<sup>9)</sup>. Die Umsetzungen von **1** mit elektronenreichen Olefinen bzw. Alkinen zeigen den inversen Elektronenbedarf bei der Cycloaddition, bei der in guten Ausbeuten 1,2,4-Triazino[4,3-*b*]indazole **9** entstehen. Verbindungen dieses Typs wurden bereits auf andere Art synthetisiert<sup>4)</sup> und finden industrielles Interesse als Farbstoffe<sup>1)</sup>.

### 3.1. Umsetzung von **1** mit Alkinen

3-Diazoindazole **1** reagieren mit Inaminen<sup>10)</sup> oder sehr reaktiven Alkinen (z. B. Cyclooctin) in Ether bei 25°C zu den entsprechenden 1,2,4-Triazino-indazolen **9a–d**.

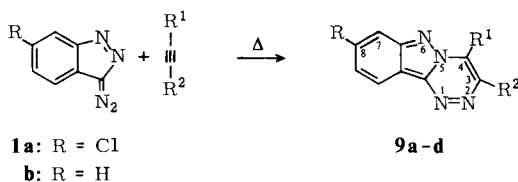
Die Konstitution von **9f** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig geklärt<sup>11)</sup>. Danach liegt **9** als vollständig planares, voll konjugiertes System vor, d. h. sowohl im heterocyclischen 5-Ring (C–C-Bindungslängen: 1.32–1.43 Å) wie auch im heterocyclischen 6-Ring (C–C-Bindungslänge: 1.35 Å) des Triazino-indazols **9** sind die Bindungslängen weitgehend gleich. Daraus folgt, daß die  $\pi$ -Elektronen praktisch über das gesamte System delokalisiert sind. Die einzig mögliche (nicht ionische) Strukturformel gibt die speziellen Bindungsverhältnisse in **9** nur in unbefriedigender Weise wieder. Die Eigenfarbe der Verbindungen **9** ist gelb. Sie zeigen alle schon bei Raumtemperatur eine ausgeprägte

<sup>9)</sup> Vgl. hierzu *W. L. Magee und H. Shechter*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 633 (1977).

<sup>10)</sup> Während der Zusammenstellung des experimentellen Teils erschien dazu *G. Ege, K. Gilbert und H. Franz*, *Synthesis* **1977**, 556.

<sup>11)</sup> *H. Hoge und K. Fischer*, Saarbrücken, Publikation in Vorbereitung.

Fluoreszenz bei Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht. Die Effektivität der Fluoreszenz ergibt sich aus der Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_f$  zu 9–20% (s. Tab. 1).



	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb., [%]	Schmp. [°C]
<b>9a</b>	H	N(Et) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	64	97
<b>b</b>	Cl	N(Et) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	60	132
<b>c</b>	H	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> -		50	110
<b>d</b>	Cl	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> -		50	168

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten (in CDCl<sub>3</sub>) sowie Absorptions-Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzquantenausbeuten  $\Phi_f$  von **9a–d**

	<sup>1</sup> H-NMR ( $\delta$ -Werte)	Anregung [nm]	$\epsilon$ (UV)	Emission [nm]	$\Phi_f$
<b>9a</b>	3.60 (q; $J = 8$ Hz; 4H); 2.85 (s; 3H); 1.05 (t; $J = 8$ Hz; 6H)	370	6835	545	0.20
<b>b</b>	3.75 (q; $J = 8$ Hz; 4H); 2.95 (s; 3H); 1.15 (t; $J = 8$ Hz; 6H)	399.5	9065	510	–
<b>c</b>	1.30–2.10 (m; 8H); 2.90–3.20 (m; 4H)	360	3920	514	0.09
<b>d</b>	1.50–2.55 (m; 8H); 3.30–3.60 (m; 4H)	354	6487	535	–

Der Austausch eines Wasserstoffs gegen Chlor bewirkt eine Zunahme des Extinktionskoeffizienten. Beim Vergleich der Substituenten am Alkin zeigt sich, daß der elektronen-abgebende Rest N(Et)<sub>2</sub> die zu erwartende Zunahme sowohl der Fluoreszenzquantenausbeute wie des Extinktionskoeffizienten bewirkt.

### 3.2. Umsetzung von **1** mit Olefinen

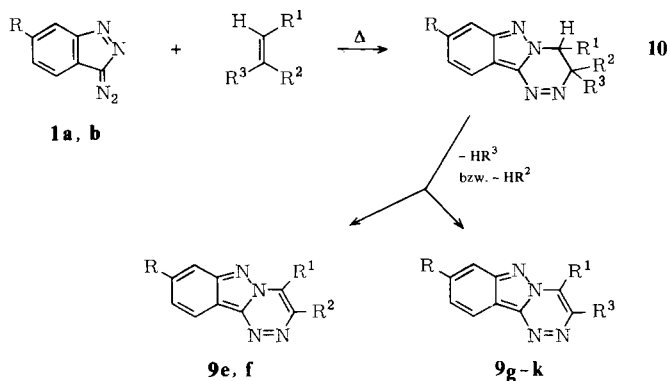
3-Diazoindazole **1** reagieren in Ether bei 25°C mit elektronenreichen Olefinen wie Enaminen oder Keten-*O,N*-acetalen zu den entsprechenden 1:1-Addukten **10**, die spontan Amin bzw. Alkohol unter Bildung von **9** abspalten. Die Triebkraft dafür dürfte auf die Ausbildung des konjugierten Systems in **9** zurückzuführen sein.

Die Triazino-indazole **9e, f** entstehen durch *cis*-Eliminierung von Morpholin, **9g–i** durch *trans*-Eliminierung von Anilin bzw. Dimethylamin.

Erwähnenswert ist die Umsetzung von **1** mit dem Keten-*O,N*-acetal 1-Dimethylamino-1-ethoxy-1-buten<sup>12)</sup>. Dieses liegt, frisch dargestellt und destilliert, ausschließlich in der *E*-Form vor. Dies kann daraus geschlossen werden, daß als einziges Additionsprodukt **9j** entsteht, das durch Amin-Eliminierung gebildet wird. Darüber hinaus ist dieses Ergebnis ein Beweis für die Stereospezifität der Cycloaddition von **1** an Alkine bzw. Olefine.

<sup>12)</sup> H. Bredereck, F. Effenberger und H. Beyerlin, Chem. Ber. **97**, 3081 (1969).

Wird 1-Dimethylamino-1-ethoxy-1-buten 14 Tage bei  $-20^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt, so haben sich bereits 20% der *E*-Form in die *Z*-Form umgelagert. Das zeigt die Addition des *E/Z*-Gemisches an **1a**. Nach Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid wurden zwei fluoreszierende gelbe Verbindungen isoliert, einmal **9j** und zum anderen **9k**, das Addukt aus der *Z*-Form des Keten-*O,N*-acetals.

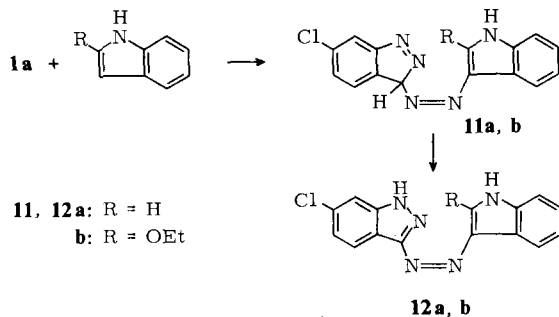


	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausb [%]	Schmp [°C]
<b>9e</b>	H	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -		(Morpholino)	60	162
<b>f</b>	Cl	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -		(Morpholino)	75	215
<b>g</b>	H	CO <sub>2</sub> Et	(NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	Me	60	146
<b>h</b>	Cl	CO <sub>2</sub> Et	(NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	Me	60	169
<b>i</b>	H	Et	(NMe <sub>2</sub> )	OEt	95	68
<b>j</b>	Cl	Et	(NMe <sub>2</sub> )	OEt	95	85
<b>k</b>	Cl	NMe <sub>2</sub>	(OEt)	Et	95	137

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten (in CDCl<sub>3</sub>) sowie Absorptions-Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzquantenausbeuten  $\Phi_f$  von **9e–j**

	<sup>1</sup> H-NMR (δ-Werte)	Anregung [nm]	ε (UV)	Emission [nm]	$\Phi_f$
<b>9e</b>	3.40; 2.10 (m, 8 H)	351	6995	548	0.10
<b>f</b>	3.40; 2.10 (m, 8 H)	353, 390	9025	513	–
<b>g</b>	4.70 (q, <i>J</i> = 8 Hz); 3.30 (s, 3 H); 1.55 (t, <i>J</i> = 8 Hz, 3 H)	370	7045	547	0.05
<b>h</b>	4.65 (q, <i>J</i> = 7 Hz); 3.35 (s, 3 H); 1.55 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 3 H)	360	7913	530	–
<b>i</b>	5.10 (q, <i>J</i> = 7.5 Hz, 2 H); 1.60 (t, 3 H); 3.30 (q, <i>J</i> = 7.5 Hz, 2 H); 1.50 (t, 3 H)	370	7045	524	0.44
<b>j</b>	5.15 (q, <i>J</i> = 7.5 Hz, 2 H); 1.60 (t, 3 H); 3.35 (q, <i>J</i> = 7.5 Hz, 2 H); 1.50 (t, 3 H)	379	8985	504	–
<b>k</b>	3.40 (s, 6 H); 3.30 (q, <i>J</i> = 8 Hz, 2 H); 1.50 (t, 3 H)				

Eine Ausnahme bildet die Reaktion von **1a** mit Indol bzw. 2-Ethoxyindol, die als cyclische Enamine bzw. Keten-*O,N*-acetale aufzufassen sind. **1a** addiert an die Olefine zu den 1:1-Addukten **11a, b**, die nach Rearomatisierung die orangefarbenen Azoverbindungen **12a, b** ergeben.



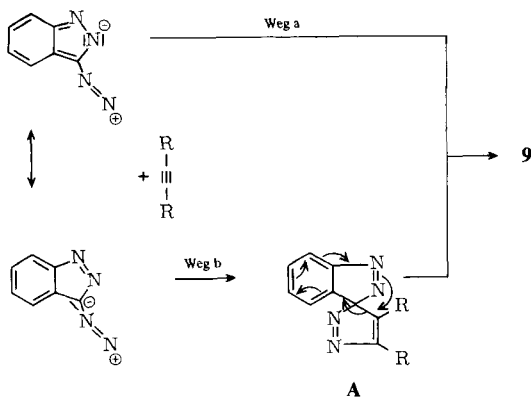
Bei diesen Reaktionen erfolgt zunächst ein Angriff des nucleophilen  $\beta$ -C-Atoms des cyclischen Enamins am Stickstoff der Diazogruppe. Daran schließt sich eine Wasserstoffverschiebung **11**  $\rightarrow$  **12** an.

Dabei fällt auf, daß die Eigenschaften von **12b** bezüglich Farbe und Fluoreszenz denen der Triazino-indazole **9** ähneln. Mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 18835$  (bei 380 nm), einer Emission bei 500 nm und einer Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_f = 0.32$  sollte die Azoverbindung für die Färbetechnik interessant sein.

Im IR-Spektrum erscheint bei  $3390\text{ cm}^{-1}$  die NH-Valenzschwingung für **12a**, bei  $3330\text{ cm}^{-1}$  für **12b**.

## Diskussion

Für die Bildung der 1,2,4-Triazino-indazole **9** aus den 3-Diazoindazolen **1** und Dipolarophilen werden als Reaktionsmechanismus zwei Wege vorgeschlagen:



### Weg a

**1** addiert sich in einer 1,4-dipolaren Cycloaddition\*) an das Dipolarophil. Das Alkin geht dabei eine  $[\pi_s^2 + \pi_s^4]$ -Cycloaddition ein, wobei direkt das Triazino-indazol **9** entsteht.

### Weg b

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit wäre eine 1,3-dipolare  $[\pi_s^2 + \pi_s^4]$ -Cycloaddition von **1** an das Dipolarophil unter Bildung eines [2.2]-Spirens **A**. Dieses sollte sich in einer 1,5-

\*) Nach Woodward-Hoffmann sollte dies als 1,11-Cycloaddition bezeichnet werden.

sigmatropen Verschiebung in das konjugierte planare System des Triazino-indazols **9** umlagern können.

Während die Reaktion nach Weg a eine Einschritt-Reaktion darstellt, ist der Reaktionsweg b eine Zweischritt-Reaktion.

Auffallend bei der Cycloaddition ist die Tatsache, daß nur elektronenreiche Dipolarophile eine Cycloaddition eingehen. Elektronenarme Alkine bzw. Olefine wie Acetylen-dicarbonsäureester, Tetracyanethylen, Phenylisocyanat usw. mit hohem Ionisationspotential, die bei einer 1,3-dipolaren Cycloaddition normalerweise ebenfalls reagieren könnten, zeigen keinerlei Reaktion mit **1**. Von den durch eine parabelförmige Funktion zwischen Ionisationspotential und Geschwindigkeitskonstante in Lit.<sup>13)</sup> repräsentierten Dipolarophilen reagieren nur die – auf dem linken Ast des Diagramms stehenden – elektronenreichen Olefine.

Für die 1,3-dipolare Cycloaddition (Weg b) läßt sich eine qualitative Aussage über die Lage der Energieniveaus von HOMO und LUMO des Dipols und des Dipolarophils nach Berechnungen von Houk<sup>14)</sup> machen. Dabei dürfte der Indazolyl-Rest – bedingt durch die Elektronegativität der Stickstoffatome – als elektronenziehend angesehen werden. Im Energieschema der Abb. 2 sind HOMO- und LUMO-Orbitale des Diazomethans bzw. Diazoindazols **1** und des Ethylens bzw. Enamins wiedergegeben.

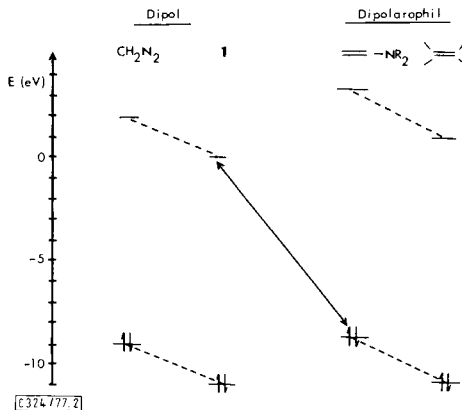


Abb. 2. Orbitalenergieschema von Diazomethan und Diazoindazol **1** sowie von Ethylen und Enamin

Die dominierende Wechselwirkung ist in Abb. 2 durch die ausgezogene Linie dargestellt. Nach der Definition von Sustmann<sup>15)</sup> sollte also die 1,3-dipolare Cycloaddition des Diazoindazols **1** an elektronenreiche Dipolarophile nach Weg b LU kontrolliert sein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Aufnahme der Röntgenstrukturanalyse sind wir den Herren Dr. R. Hoge und Prof. Dr. K. Fischer zu Dank verpflichtet.

<sup>13)</sup> K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mack, Chem. Ber. **106**, 3312 (1973); R. Sustmann und H. Trill, Angew. Chem. **84**, 887 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 838 (1972).

<sup>14)</sup> K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts und L. J. Luskus, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7301 (1973).

<sup>15)</sup> R. Sustmann, Tetrahedron Lett. **1971**, 2717.

## Experimenteller Teil

MS: MAT 311 von Varian (Elektronenenergie 70 eV). — IR: Spektrometer 4230 von Beckman. —  $^1\text{H-NMR}$ : A 60 von Varian (15proz. Lösung in  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , TMS als Standard). — UV: Spektrometer 556 von Perkin-Elmer. — Anregungs-Emission: Fluoreszenzspektrometer MPF 44A von Perkin-Elmer. Als Standard zur Messung der Fluoreszenzquantenausbeute wurde eine Chinin-Hydrogensulfat-Lösung ( $c = 0.1 \mu\text{g/ml}$ ) in  $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$  verwendet. — Elementaranalysen: Ultramikroschnellmethode nach *Walisch*<sup>16)</sup>.

*Blitzthermolysen*<sup>5)</sup> von 6-Chlor-3-diazoindazol (**1a**): 200 mg (1.12 mmol) **1a** wurden bei 0.5 Torr und  $380^\circ\text{C}$  in einem Pyrexrohr (Länge 90 cm; Durchmesser 3 cm) thermolysiert. Die Aufarbeitung erfolgte durch präparative Dünnschichtchromatographie an neutralem Aluminiumoxid mit Petrolether/Methylenchlorid (1:1) als Eluent. Ausb. 45 mg (0.15 mmol  $\cong$  27%) 5,5'-Dichlorazobenzol-2,2'-dicarbonitril (**6**). Schmp.  $233-234^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_4$  (301.1) Ber. C 55.84 H 2.01 N 18.61  
Gef. C 55.6 H 2.00 N 18.4 Molmasse 301 (MS)

*Photolyse von 1a in Cyclohexan*: 100 mg (5.60 mmol) **1a** wurden in absol. Cyclohexan suspendiert und mit einer Philips HPK 125 Watt-Lampe (GWV-Filter:  $\lambda \geq 366 \text{ nm}$ ) bestrahlt. Nach etwa 20% Umsatz waren so viele Polymere auf dem Filter abgeschieden, daß keine Strahlung mehr in die Lösung drang. Die Photolyse wurde abgebrochen und das Reaktionsgemisch zur Trockene eingengt. Nach Aufnahme in Methylenchlorid wurde filtriert und das Filtrat an neutralem Aluminiumoxid mit Petrolether/Methylenchlorid (1:1) chromatographiert. Man erhielt 20 mg **6** (0.065 mmol  $\cong$  5.8%, bezogen auf 20% Umsatz).

### 1,2,4-Triazino[4,3-b]indazole **9**

*Allgemeine Arbeitsvorschrift*: 10 mmol der Diazoverbindung **1** wurden bei Raumtemp. in 100 ml absol. Ether gelöst. Dazu wurden 12 mmol des Olefins bzw. Alkins, in wenig Ether gelöst, so zutropft, daß  $25^\circ\text{C}$  nicht überschritten wurden. Ohne Rücksicht auf gebildete Niederschläge wurde das Reaktionsgemisch an 300 g neutralem Aluminiumoxid (Aktiv.-Stufe III) mit Methylenchlorid als Eluent schnell chromatographiert. Einengen der gelben fluoreszierenden Fraktion ergab die gesuchten Triazino-indazole in großer Reinheit.

Auf analoge Weise wurden auch die Azoverbindungen **12a, b** dargestellt. Als Eluent bei der Säulenchromatographie diente Ether.

4-Diethylamino-3-methyl[1,2,4]triazino[4,3-b]indazol (**9a**): Ausb. 64%; Schmp.  $97^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_5$  (255.3) Ber. C 66.86 H 6.71 N 27.43  
Gef. C 66.3 H 6.77 N 26.8 Molmasse 255 (MS)

8-Chlor-4-diethylamino-3-methyl[1,2,4]triazino[4,3-b]indazol (**9b**): Ausb. 60%; Schmp.  $132^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ClN}_5$  (289.8) Ber. C 58.03 H 3.83 N 24.17  
Gef. C 58.1 H 3.73 N 24.2 Molmasse 289 (MS)

1,2,3,4,5,6-Hexahydrocycloocta[5,6][1,2,4]triazino[4,3-b]indazol (**9c**): Ausb. 50%; Schmp.  $110^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4$  (252.3) Ber. C 71.4 H 6.39 N 22.20  
Gef. C 71.1 H 6.38 N 22.3 Molmasse 252 (MS)

11-Chlor-1,2,3,4,5,6-hexahydrocycloocta[5,6][1,2,4]triazino[4,3-b]indazol (**9d**): Ausb. 50%; Schmp.  $168^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClN}_4$  (286.8) Ber. C 62.83 H 5.27 N 19.54  
Gef. C 62.7 H 5.32 N 18.9 Molmasse 286 (MS)

<sup>16)</sup> *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).



*1,2,3,4-Tetrahydrobenzo[5,6][1,2,4]triazino[4,3-b]indazol (9e)*: Ausb. 60%; Schmp. 162°C (Lit.<sup>4)</sup> 167°C).

*9-Chlor-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[5,6][1,2,4]triazino[4,3-b]indazol (9f)*: Ausb. 75%; Schmp. 215°C.

$C_{13}H_{11}ClN_4$  (258.7) Ber. C 60.35 H 4.29 N 21.66  
Gef. C 60.0 H 4.36 N 21.7 Molmasse 258 (MS)

*3-Methyl[1,2,4]triazino[4,3-b]indazol-4-carbonsäure-ethylester (9g)*: Ausb. 60%; Schmp. 146°C.

$C_{13}H_{12}N_4O_2$  (256.3) Ber. C 60.93 H 4.72 N 21.86  
Gef. C 61.3 H 4.90 N 22.2 Molmasse 256 (MS)

*8-Chlor-3-methyl[1,2,4]triazino[4,3-b]indazol-4-carbonsäure-ethylester (9h)*: Ausb. 60%; Schmp. 169°C.

$C_{13}H_{11}ClN_4O_2$  (290.7) Ber. C 53.71 H 3.81 N 19.27  
Gef. C 54.0 H 4.00 N 18.8 Molmasse 290

*3-Ethoxy-4-ethyl[1,2,4]triazino[4,3-b]indazol (9i)*: Ausb. 95%; Schmp. 68°C.

$C_{13}H_{14}N_4O$  (242.3) Ber. C 64.45 H 5.82 N 23.12  
Gef. C 64.7 H 6.00 N 23.5 Molmasse 242 (MS)

*8-Chlor-3-ethoxy-4-ethyl[1,2,4]triazino[4,3-b]indazol (9j)*: Ausb. 95%; Schmp. 85°C.

$C_{13}H_{13}ClN_4O$  (276.7) Ber. C 56.42 H 4.74 N 20.25  
Gef. C 56.5 H 4.90 N 20.0 Molmasse 276 (MS)

*8-Chlor-4-dimethylamino-3-ethyl[1,2,4]triazino[4,3-b]indazol (9k)*: Ausb. 95%; Schmp. 137°C.

$C_{13}H_{14}ClN_5$  (275.7) Ber. C 56.63 H 5.12 N 25.4  
Gef. C 56.9 H 5.08 N 25.8 Molmasse 275 (MS)

*6-Chlor-1 H-indazol-3-azo-3'-indol (12a)*: Ausb. 40%; Schmp. 233°C (Zers.).

$C_{15}H_{10}ClN_5$  (295.7) Ber. C 60.92 H 3.41 N 23.68  
Gef. C 60.7 H 3.54 N 23.4 Molmasse 295 (MS)

*6-Chlor-1 H-indazol-3-azo-3'-(2'-ethoxyindol) (12b)*: Ausb. 70%; Schmp. 206–208°C (Zers.).

$C_{17}H_{14}ClN_5O$  (339.8) Ber. C 60.09 H 4.15 N 20.61  
Gef. C 60.02 H 4.13 N 20.6 Molmasse 339 (MS)

[324/77]