

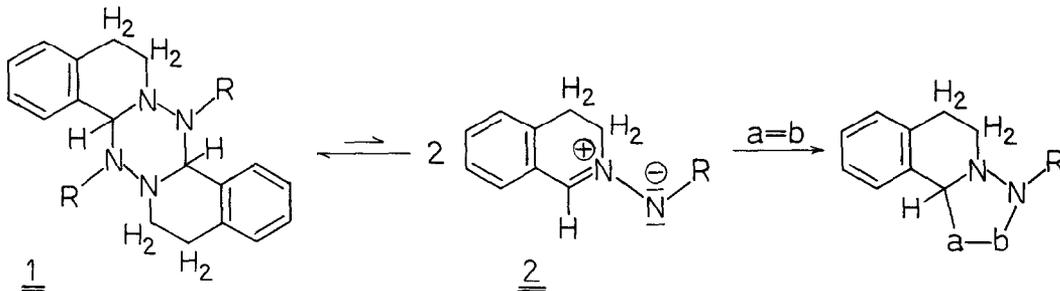
SYNTHESEN IN DER s-TRIAZOLO- UND 1.3.4-THIADIAZOLO-ISOCHINOLIN-REIHE

Rudolf Grashey und Margit Baumann

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 29 March 1969; received in UK for publication 28 April 1969)

Octahydro-s-tetrazino-diisochinoline 1 bzw. die mit diesen Dimeren im Gleichgewicht stehenden 3.4-Dihydroisochinolin-N-imine 2 vereinigen sich mit zahlreichen Dipolarophilen in hoher Ausbeute zu heterocyclischen Ringsystemen 1-4). Das im folgenden geschilderte Eintopfverfahren bietet eine präparativ

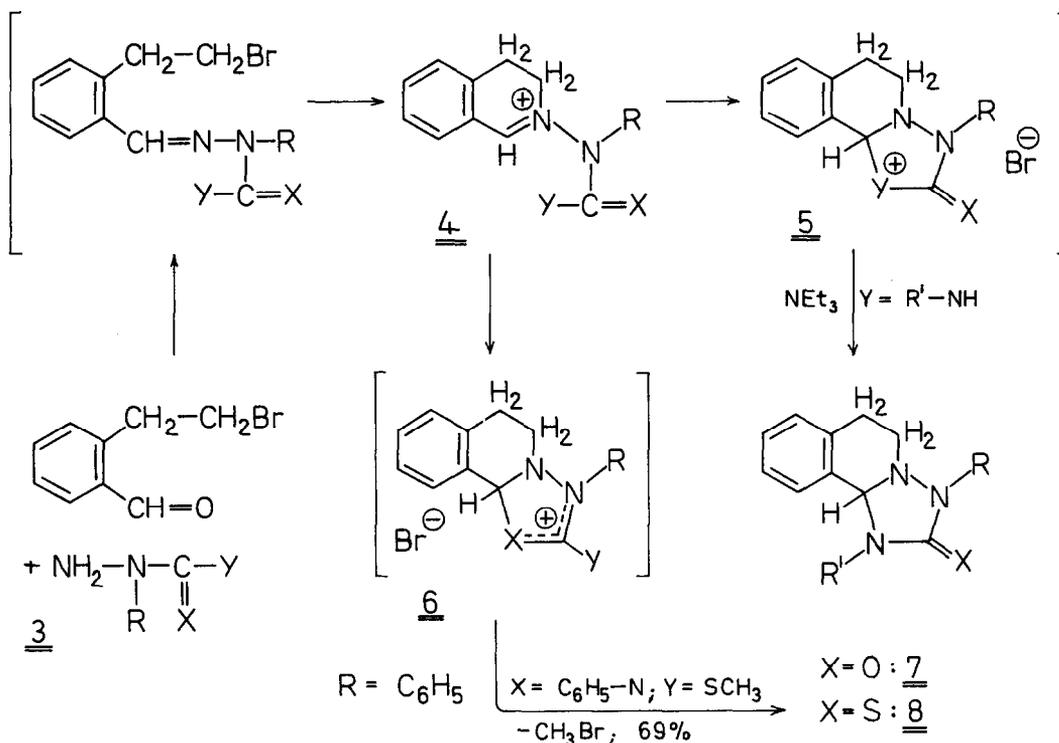


oft recht brauchbare Ergänzung bzw. Erweiterung dieses allgemeinen Syntheseschemas.

Die Umsetzung von o-( $\beta$ -Bromäthyl)-benzaldehyd mit den Hydrazinabkömmlingen 3 liefert zunächst Hydrazonderivate, die langsam schon bei Raumtemp., rasch beim Erwärmen zu 3.4-Dihydro-isochinoliniumsalzen 4 cyclisieren. Den einem erneuten Ringschluß unter Einbeziehung von X bzw. Y entstammenden tricyclischen Salzen 5 und 6 stehen nun je nach der Natur der Substituenten verschiedene Folgereaktionen offen:

a) 5, X = O bzw. S, Y = R'-NH: Deprotonierung mit Triäthylamin ergibt die Triazol- bzw. Triazolthion-Abkömmlinge 7 und 8 (Tabelle).

b) 6, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N, Y = S-CH<sub>3</sub>: In siedendem Acetonitril kommt es unter Eliminierung von Methylbromid gleichfalls zur Bildung von 8 (69% Ausbeute).



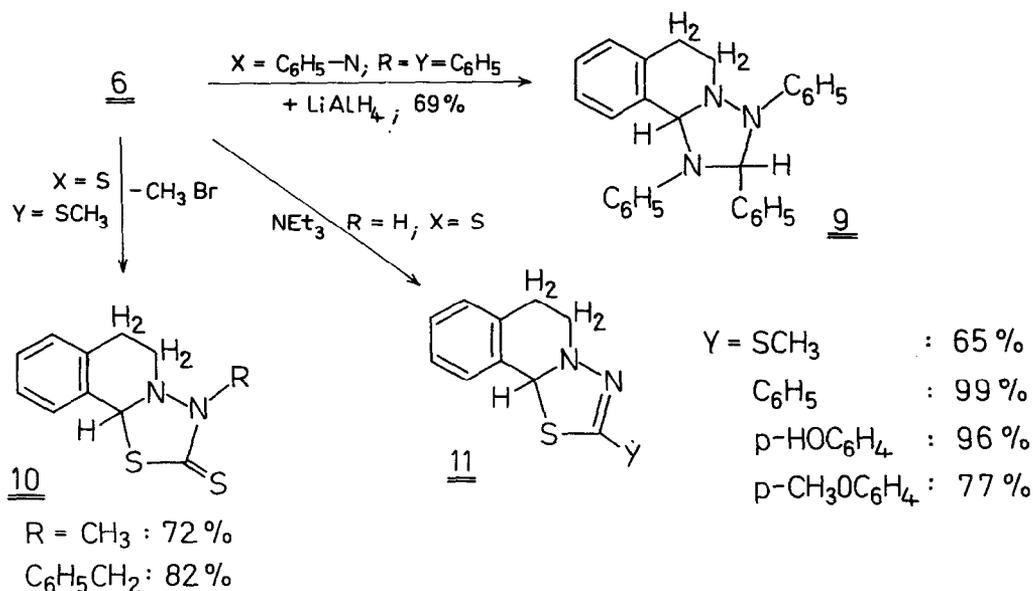
**Tabelle:** 3.5.6.10b-Tetrahydro-s-triazolo[5.1-a]isochinolone (7) bzw. -thione (8)

R	R'	X	% Ausbeute	Schmp. °C
H	CH <sub>3</sub>	S	45	181-182
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	S	44	142-143
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	74	170-171
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S	51	ab 170 Zers. <sup>4)</sup>
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	S	40	112-114
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S	80	129-130
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S	73	116-117.5 <sup>4)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	58	146-147 <sup>4)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S	76	215-216 (Zers.) <sup>4)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	S	66	205-206 (Zers.)

c) 6, X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N, R = Y = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: Reduktion mit Lithium-aluminiumhydrid führte in 69-proz. Ausbeute zum Hexahydro-s-triazolo-isochinolone 9 <sup>3)</sup>.

d) 6, X = S, Y = SCH<sub>3</sub>: Eliminierung von Methylbromid (nachgewiesen durch Methylierung von  $\beta$ -Naphtholat, 41% Nerolin) in siedendem Acetonitril

liefert Thiadiazolo-isochinolin-thione 10.



e) 6,  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{X} = \text{S}$ ,  $\text{Y} = \text{SCH}_3$  bzw. Aryl: Durch Deprotonierung mit Triäthylamin werden die Thiadiazolo-isochinolin-Derivate 11 zugänglich.

Ein Teil der beschriebenen Verbindungen war auch nach dem eingangs skizzierten Verfahren durch Dipolare Cycloaddition zugänglich. Die Identität der Präparate beider Verfahren wurde durch Mischschmelzpunkte und IR-Vergleich gesichert. Mit Ausnahme der Synthese von 9, bei der die Zwischenstufe 6 in Substanz isoliert wurde (84%), beziehen sich sämtliche Ausbeuten auf die mehrstufige Gesamtreaktion. Da die meisten Versuche nur einmal durchgeführt wurden, dürfte sich die Ergiebigkeit verschiedentlich noch steigern lassen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für die Förderung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- 1) R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur und H. Leitermann, *Angew.Chem.* 72, 416 (1960).
- 2) R. Grashey und K. Adelsberger, *Angew.Chem.* 74, 292 (1962).
- 3) R. Grashey, H. Leitermann, R. Schmidt und K. Adelsberger, *Angew.Chem.* 74, 491 (1962).
- 4) Habilitationsschrift R. Grashey, Univ. München 1965.