

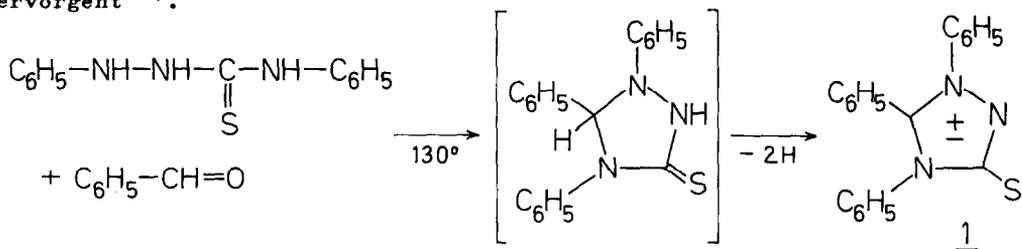
MESOIONISCHE VERBINDUNGEN DER DIHYDRO-*s*-TRIAZOLO[5.1-*a*]ISOCHINOLIN-
UND DER DIHYDRO-1.3.4-THIADIAZOLO[2.3-*a*]ISOCHINOLIN-REIHE

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)

Mesoionische 1.2.4-Triazolone bzw. -Triazolthione und 1.3.4-Thiadiazolthione wurden erstmals vor etwa 70 Jahren durch M. BUSCH und Mitarbeiter ¹⁾ dargestellt. Auf BUSCH geht auch die Beobachtung zurück, daß aus Benzaldehyd und 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid bei ca. 130° unter spontaner Dehydrierung das (von den Autoren noch bicyclisch formulierte) Triphenyl-triazolthion 1 hervorgeht ²⁾.



Eine ähnliche Aromatisierung unter Bildung von 5b beobachteten wir beim Schmelzen des Phenyl-tetrahydro-*s*-triazolo-isochinolin-thions 2b bei etwa 170°. In präparativ brauchbaren Ausbeuten gelangt man zu 5b und einer Reihe analoger mesoionischer Heterocyclen durch Dehydrierung von Tetrahydro-*s*-triazolo[5.1-*a*]-

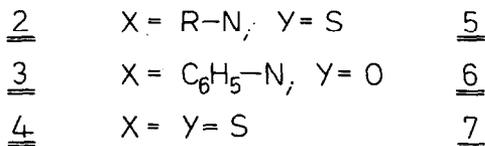
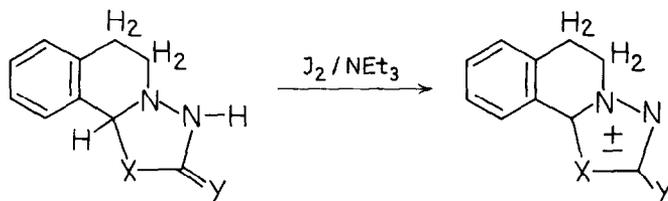
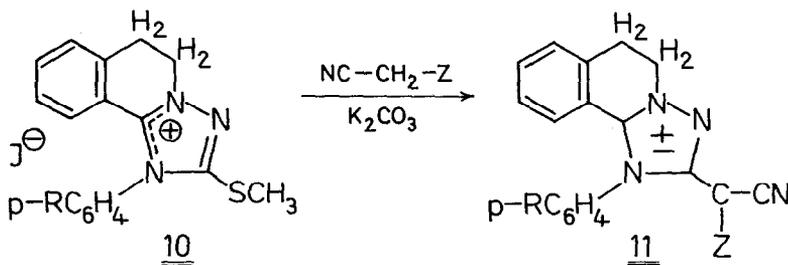
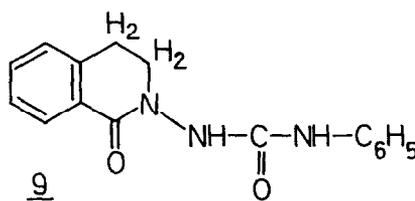
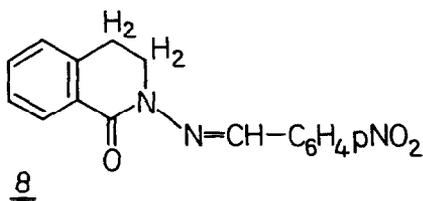


Tabelle: Mescionische Dihydro-s-triazolo-isochinolin- und -1.3.4-thiadiazolo-isochinolin-Abkömmlinge

Nr.	X	Y	% Ausbeute	Schmp., °C (Z)
<u>5a</u>	CH ₃ -N	S	98	245-247
<u>5b</u>	C ₆ H ₅ -N	S	90	307-310
<u>5c</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ -N	S	84	259-260
<u>5d</u>	p-ClC ₆ H ₄ -N	S	83	308-310
<u>5e</u>	p-NO ₂ C ₆ H ₄ -N	S	87	337-338
<u>5f</u>	1-C ₁₀ H ₇ -N	S	31	278-280
<u>6</u>	C ₆ H ₅ -N	O	39	270-272
<u>7</u>	S	S	83	226-228

isochinolin- bzw. Tetrahydro-1.3.4-Thiadiazolo[2.3-a]isochinolin-Abkömmlingen ³⁾ mit Jod/Triäthylamin in siedendem Benzol (Tabelle).

Der Abbau von 7 mit wässrig-alkoholischer Natronlauge erbrachte in der üblichen Weise ^{4,5)} 2-Amino-3.4-dihydro-isochinolon, das als p-Nitrobenzyl-



R	Z	%Ausb.	Zers.P.(°C)
H	CN	71	327-328
H	CO ₂ CH ₃	57	330-331
CH ₃ O	CN	79	310-311

den-Derivat 8 (85%) isoliert wurde. Die Dehydrierung von 2b mit HgO in wässrigem Äthanol lieferte neben 6 das Phenylureido-dihydroisochinolon 9, das sich auch aus dem Amino-dihydroisochinolon und Phenylisocyanat bereiten ließ (90%). Die Umsetzung der Methojodide 10, aus 5 und Methyljodid zugänglich, mit Malodinitril oder Cyanessigester in Gegenwart von Kaliumcarbonat zu den Methylen-triazol-Abkömmlingen 11 verlief glatter als bei den monocyclischen Vertretern 6).

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

LITERATUR

- 1) Literatur bei W. Baker und W.D. Ollis, Quart.Reviews 11, 15 (1957):
- 2) M. Busch und H. Holzmann, Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 320 (1901).
- 3) R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur und H. Leitermann, Angew.Chem. 74, 416 (1960); Habilitationsschrift R. Grashey, Univ. München, 1965; R. Grashey und M. Baumann, Tetrahedron Letters, vorstehend.
- 4) R.M. Moriarty, J.M. Kliegman und R.B. Desai, Chem.Communications 1967, 1255.
- 5) R. Grashey, M. Baumann und W.D. Lubos, Tetrahedron Letters 1968, 5881.
- 6) R. Grashey und M. Baumann, Angew.Chem. 81, 115 (1969).