

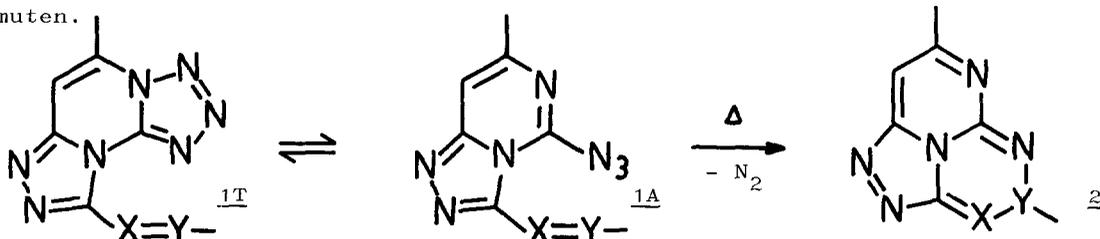
POLYAZACYCL [2.3.3] AZINE DURCH THERMOLYSE VON  
s-TRIAZOLO [4.3-c] TETRAZOLO [1.5-a] PYRIMIDINEN <sup>1</sup>

Andreas Könnecke, Eberhard Lippmann, Ronald Dörre und Peter Lepom

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, DDR-701 Leipzig, Liebigstrasse 18

Beeinflußt von Molekülstruktur, Lösungsmittel und Temperatur stehen heterocyclisch kondensierte Tetrazole im Gleichgewicht mit den valenzisomeren Azidoheterocyclen. Letztere reagieren wie andere Azidoverbindungen mit Dipolophilen zu 1,3-Cycloaddukten, gehen thermisch oder photolytisch in Nitrene bzw. deren Folgeprodukte über u.a.m.<sup>2</sup> Bei intramolekularem Reaktionsverlauf entstanden durch Ringschluß zwischen Azidofunktion und o-ständigen Nitro-, Azo- oder Iminogruppen in Analogie zu Umwandlungen o-substituierter Azidoarene neue kondensierte Heterocyclen.<sup>2,3</sup>

Die Azidoisomeren (1A) der von uns jüngst intensiver bearbeiteten s-Triazolo [4.3-c] tetrazolo [1.5-a] pyrimidine (1)<sup>4</sup> tragen Azidogruppe und Triazolring-substituenten (-X=Y-) in "quasi"-peri-Stellung. Im Ringschluß zwischen beiden Funktionen ist ein praktikabler Zugang zu neuartigen Hetero-Tricyclen (2) zu vermuten.



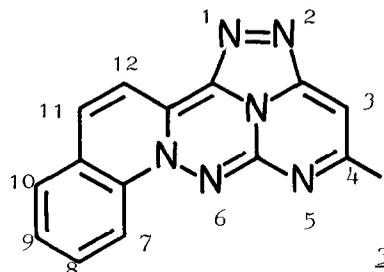
Hinweise auf derartige Cyclisierungen ließen sich den Massenspektren verschiedener 1 entnehmen. Wegen der oft beobachteten Parallelen zwischen elektronenstoßinduziertem und thermischem Zerfall schien die präparative Realisierung der Thermolyse von 1 lohnenswert.

Beim Erhitzen des in konventioneller Weise leicht zugänglichen 5-(2-Chinolylyl)-9-methyl-s-triazolo [4.3-c] tetrazolo [1.5-a] pyrimidins (1, -X=Y- = 2-Chinolylyl)<sup>5</sup> in 1,2-Dichlorbenzol (2h, 170-175°C, 0,06 M Lösung) wird Stickstoff entbunden und schon aus der heißen Lösung kristallisieren tiefblaue Nadeln (2), Schmp. 298-301°C, Ausb. 96%, mit folgenden spektroskopischen Charakteristika: MS(70eV) M<sup>+</sup>•274(100%); IR(KBr) 3055,2920,1610,1600,1535,1455,1420,1360,1300,1220,1160,980,780/cm; UV/VIS(CHCl<sub>3</sub>) 251 nm(ε 4,25)256(4,28)275(4,14)321sh(4,28)337(4,48)352(4,59)400sh(ε 640)428(610)588sh(920)627(1040)666sh(910), in 0,1 N HCl 244sh(4,2)250(4,28)259(4,23)263(4,24)269(4,21)298(4,35)305(4,39)

312sh(4,1)357(3,85)375(3,86)448(930);  $^1\text{H-NMR(TFA)} \delta$  8,72(H11)8,61(H7)8,18 (H12)8,11-7,66(H8-H10)6,17(H3)2,17(4-Me),  $J_{11,12}$  9 Hz,  $J_{\text{Me},3}$  ca. 0,4.

Analyse und MS zeigen, daß 3 aus 2-Chinoly1-1

durch Stickstoffverlust entstanden ist. In organischen Lösungsmitteln löst sich 3 nur schwer mit blauer Farbe. In Säuren, selbst in Eisessig, geht es leicht mit gelbroter Farbe in Lösung, sicher in protonierter Form als 3-Kation; beim Neutralisieren scheidet sich unverändertes 3 ab. Da 3 in allen Eigenschaften denen bekannter Azacyclazine



ähnel, kann für 3 die Struktur eines 4-Methyl-chinolino [2,1-d]-1,2,4,5,6-pentazacycl [2.3.3]azins als hinreichend gesichert gelten. Für die Transformation von 2-Chinoly1-1 in 3 ist ein ähnlicher, für die thermische Umwandlung des 2-(2-Azidophenyl)pyridins vorgeschlagener<sup>7</sup> intramolekularer Cycloadditions-Eliminierungsmechanismus wahrscheinlich. Unter gleichen Bedingungen ist z.B. 1(-X=Y= Phenyl) stabil, es entsteht kein Nitren bzw. ein intramolekulares Einschubprodukt.

Im Gange befindliche Arbeiten sind darauf orientiert, die Anwendbarkeit dieser neuen Transformation zur Darstellung weiterer Cyclazine wie auch zur Gewinnung von Tricyclen mit nicht cyclisch konjugiertem Perimeter (2) abzuklären.

#### Literatur und Anmerkungen

1. Tetrazole XXX.; Teil XXIX. siehe Lit. 4e.
2. Übersichten: a) R.N. Butler, Adv. Het. Chem. 21, 323 (1977); b) V. Ya. Pochinok, L.F. Avramenko, T.F. Grigorenko u. V.N. Skopenko, Uspechi Chim. 44, 1028 (1975); c) idem, ibid. 45, 354 (1976); M. Tisler, Synthesis 123 (1973).
3. A. Könnecke, R. Dörre u. E. Lippmann, Z. Chem. im Druck u. zit. Lit.
4. a) A. Könnecke u. E. Lippmann, Tetrahedron Letters 2187 (1977); b) idem Z. Chem. 18, 175 (1978); c) A. Könnecke, R. Dörre, E. Kleinpeter u. E. Lippmann, Tetrahedron Letters 1311 (1978); d) A. Könnecke, R. Dörre u. E. Lippmann, ibid. 2071 (1978); e) A. Könnecke, C. Richter u. E. Lippmann, Z. Chem. im Druck.
5. 2-Formylchinolin wurde mit 5-Hydrazino-7-methyltetrazolo [1.5-a]pyrimidin in DMF zum Hydrazon kondensiert (Schmp. 260-263°C (Zers.) aus DMF, Ausb. 88%) und dieses mit  $\text{Pb(OAc)}_4$  in AcOH zu 2-Chinoly1-1 dehydriert, aus Benzol fbl. Krist., Schmp. 197-199°C (Zers.), Ausb. 50-75%. MS  $\text{M}^+$  302(5)274(100); UV ( $\text{CHCl}_3$ ) 241(4,21)244(4,21)272(4,26)277(4,27)281(4,25)315(4,06);  $^1\text{H-NMR(DMSO-d}_6$ ) 8,69(H4')8,20(H3')8,25-7,81(H5'-H8')7,72(H8)2,87(9-Me),  $J_{3,4,9}$ ,  $J_{\text{Me},8}$  1,1;  $K_{\text{A/T}}^{298}$  in TFA 0,36(vgl. Lit. 4c).
6. Übersicht: K. Matsumoto, T. Uchida u. J. Yamauchi, J. Synth. Org. Chem., Japan 35, 739 (1977).
7. J.H. Boyer u. C.-C. Lai, J.C.S. Perkin I 74 (1977).