

Kondensierte Isochinoline, XIII¹⁾**Substitution von 5-Chlor-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolinen
Synthesen polykondensierter Heterocyclen**

Hans Reimlinger* und Willy R. F. Lingier

Union Carbide European Research Associates, Brüssel*)

Eingegangen am 17. April 1975

Chlor in 5-Stellung von *s*-Triazolo[3,4-*a*]isochinolin (**1a**) kann nucleophil substituiert werden. 5-Chlor-3-(2-hydroxyphenyl)-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolin (**6**) und das 5-Chlor-3-(2-aminophenyl)-Derivat (**8**) unterliegen beim Erhitzen in siedendem Trichlorbenzol der intramolekularen Cyclocondensation zum 7-Oxa-1,2,13-triaza- bzw. 7*H*-1,2,7,13-Tetraazabenz[*d*]aceanthrylen (**7** bzw. **10**). Das 7-Thia-Derivat **11** entsteht aus der 3-[2-(Methylthio)phenyl]-Verbindung **9** beim Erhitzen in siedendem Nitrobenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder durch Umsetzung mit Natrium in Pyridin bei 160°C. Entsprechend erleidet 5-Chlor-3-[2-(methylthio)phenyl]-*s*-triazolo[4,3-*a*]pyridin (**14**) beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid eine intramolekulare Cyclocondensation zum 6-Thia-1,2,11-triazaaceanthrylen (**15**). Bei 140°C unter Stickstoff wird 5-Chlor-3-(2-aminophenyl)-*s*-triazolo[4,3-*a*]pyridin (**17**) zum Hydrochlorid des Aza-Analogen **18** cyclocondensiert, und das Oxa-Analoge **19** entsteht beim Erhitzen von 2'-(6-Chlor-2-pyridyl)-2-hydroxybenzohydrazid (**20**).

Condensed Isoquinolines, XIII¹⁾**Substitution of 5-Chloro-*s*-triazolo[3,4-*a*]isoquinolines. Syntheses of Polycondensed Heterocycles**

A chlorine atom in 5-position of *s*-triazolo[3,4-*a*]isoquinoline (**1a**) may be exchanged by nucleophilic substitution. 5-Chloro-3-(2-hydroxyphenyl)-*s*-triazolo[3,4-*a*]isoquinoline (**6**) and the 5-chloro-3-(2-aminophenyl) derivative undergo intramolecular cyclocondensations when heated in boiling trichlorobenzene to form 7-oxa-1,2,13-triaza- or 7*H*-1,2,7,13-tetraazabenz[*d*]aceanthrylene (**7** or **10**), respectively. The 7-thia derivative **11** is obtained from the 5-chloro-3-[2-(methylthio)phenyl] compound **9** when heated in boiling nitrobenzene in the presence of aluminium chloride or by reaction with sodium in pyridine at 160°C. Analogously 5-chloro-3-[2-(methylthio)phenyl]-*s*-triazolo[4,3-*a*]pyridine (**14**) on heating with aluminium chloride undergoes intramolecular cyclocondensation to give 6-thia-1,2,11-triazaaceanthrylene (**15**). At 140°C under nitrogen 5-chloro-3-(2-aminophenyl)-*s*-triazolo[4,3-*a*]pyridine (**17**) is cyclocondensed to the hydrochloride of the aza analogue **18**. The oxa analogue **19** is formed by heating of 2'-(6-chloro-2-pyridyl)-2-hydroxybenzohydrazide (**20**).

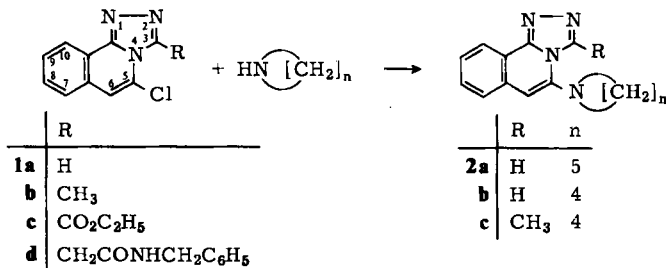
Kürzlich zeigten wir im Zusammenhang mit Untersuchungen der Isomerisierungsreaktionen substituierter *s*-Triazolo[3,4-*a*]isochinoline, daß beim Erhitzen von 5-Chlor-

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

¹⁾ XII. Mitteil.: H. Reimlinger, W. R. F. Lingier und J. J. M. Vandewalle, Chem. Ber. 108, 3780 (1975), vorstehend.

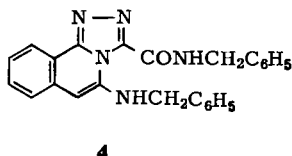
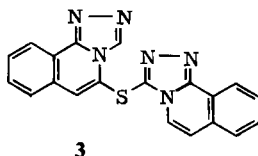
s-triazolo[3,4-*a*]isochinolin (**1a**) mit Natriummethylat in Methanol das Chloratom durch eine Methoxy-Gruppe substituiert wird²⁾. Im folgenden berichten wir über weitere Substitutionen dieser Art, die z. T. unter Ringschluß zu polykondensierten Heterocyclen führen. Nach Abschluß unserer Arbeiten erlangten wir Kenntnis über Substitutionen des Chlors im 5-Chlor-7-nitro-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolin durch sek. Amine³⁾.

Wir fanden, daß die 5-Chlor-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinoline **1a, b** beim Erhitzen mit überschüssigem sek. Amin im Druckrohr bzw. in DMSO zu 71–81% in die entsprechenden Amino-Derivate **2a–c** übergingen. Aus den NMR-Spektren ging hervor⁴⁾, daß unter den Reaktionsbedingungen keine Isomerisierung zum entsprechenden [5,1-*a*]-Isomeren stattfand.



6-Chlor-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolin reagierte nicht mit Piperidin beim Erhitzen auf 160°C im Einschlußrohr.

Die Substitution von Chlor in **1a** durch eine Arylthio-Gruppe gelang mit Natrium-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolin-3-thiolat. Bei 160°C in Äthanol im Druckrohr entstand zu 68% ein im organischen Solvens sehr schwer löslicher Thioäther C₂₀H₁₂N₆S, dem wir die Struktur **3** zuschreiben.



5-Chlor-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolin-3-carbonsäure-äthylester (**1c**) reagierte mit überschüssigem Benzylamin in siedendem Butanol zu 74% *N*-Benzyl-5-benzylamino-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolin-3-carboxamid (**4**). Weder bei **4** noch beim bereits beschriebenen „homologen“ *N*-Benzyl-2-(5-chlor-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolin-3-yl)acetamid (**1d**) erfolgte beim Erhitzen in siedendem Trichlorbenzol (213°C) eine Cyclokondensation unter Eliminierung von Benzylamin zum anellierten 5- bzw. 6-Ring.

Beim Versuch, das zu 48% aus Salicyloylchlorid und 3-Chlor-1-hydrazinoisochinolin⁵⁾ bereitete Hydrazid **5** in das *s*-Triazolo[3,4-*a*]isochinolin-Derivat **6** zu überführen, erhielten wir jedoch unter HCl-Eliminierung in 82proz. Ausbeute 7-Oxa-1,2,13-triazabenz-

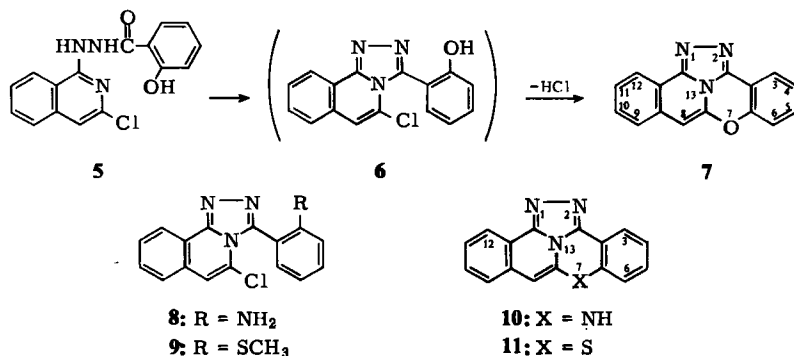
²⁾ H. Reimlinger, W. R. F. Lingier und J. J. M. Vandewalle, Chem. Ber. **104**, 3976 (1971).

³⁾ M. D. Nair und S. R. Mehta, Ind. J. Chem. **5**, 403 (1967).

⁴⁾ ^{4a)} H. Reimlinger, W. R. F. Lingier und R. Merényi, Chem. Ber. **103**, 3817 (1970). – ^{4b)} H. Reimlinger, W. R. F. Lingier, J. J. M. Vandewalle und R. Merényi, ebenda **104**, 3965 (1971).

⁵⁾ H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle und W. R. F. Lingier, Chem. Ber. **103**, 1960 (1970).

[*d*]aceanthrylen (7). Dessen IR-Spektrum zeigte keine Absorption im Bereich der HO- und HN-Schwingungen; das NMR-Spektrum wies ausschließlich Multipletts im Bereich aromatischer Protonen auf (s. exp. Teil).



Das Ausgangsprodukt zur Bereitung des entsprechenden Stickstoffanalogen von 7, das 3-(2-Aminophenyl)-5-chlor-*s*-triazolo[3,4-*a*]isochinolin (8), wurde von uns bereits dargestellt⁵⁾. Beim Erhitzen in siedendem Trichlorbenzol erhielten wir das schwerlösliche Kondensationsprodukt, dem wir die Struktur 10⁶⁾ zuordneten. Zu seiner Charakterisierung diente außer der Elementaranalyse sein IR-Spektrum, das eine NH-Bande aufwies, sowie sein NMR-Spektrum in CF₃CO₂D, das den Deuteriumaustausch eines Protons aufzeigte (s. exp. Teil).

Auch das 2-(Methylthio)phenyl-Derivat 9, das Ausgangsprodukt zur Synthese des Thia-Analogen 11, hatten wir bereits beschrieben⁵⁾. Zur intramolekularen „Umätherung“ wählten wir Aluminiumchlorid als klassisches Demethylierungsmittel⁷⁾. Die Ausbeuten an 7-Thia-1,2,13-triazabenz[*d*]aceanthrylen (11) betragen 21% bei 7stdg. Erhitzen in Nitrobenzol auf 200–210°C, 11% bei der Umsetzung mit Natrium in Pyridin bei 160°C im Druckrohr.

Die IR- und NMR-Spektren stehen im Einklang mit der Struktur 11. Die NMR-Spektren von 7 und 11 sind erwartungsgemäß sehr ähnlich.

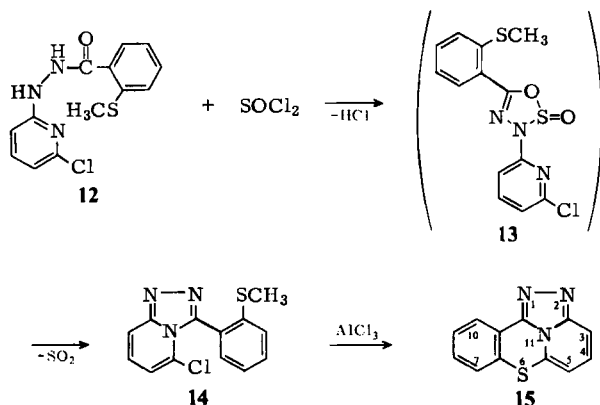
Diese Kondensationen finden auch bei den entsprechend substituierten 3-Aryl-5-chlor-*s*-triazolo[4,3-*a*]pyridinen statt, wobei die noch unbekanntenen Hetero-aceanthrylene entstehen. Das noch unbekanntes 2'-(6-Chlor-2-pyridyl)-2-(methylthio)benzohydrazid (12), dargestellt aus 2-Chlor-6-hydrazinopyridin⁸⁾ und 2-(Methylthio)benzoylchlorid, wurde mit Thionylchlorid zum 1,2,3,4-Oxathiadiazol-Derivat 13 cyclokondensiert⁸⁾ und aus diesem ohne Isolierung in siedendem Acetonitril SO₂ abgespalten. Das resultierende Nitrilimin unterlag der spontanen 1,5-Dipolaren Cyclisierung⁹⁾ zu 14 (Gesamtausb. 46%). Die Cyclokondensation von 14 zu 6-Thia-1,2,11-triazaaceanthrylen (15) erfolgte zu 13% bei 7stdg. Erhitzen mit Aluminiumchlorid in siedendem Nitrobenzol.

⁶⁾ Die Löslichkeit in Essigsäure reichte noch zur Aufnahme eines UV-Spektrums aus. S. a. A. J. Hubert und H. Reimlinger, Chem. Ber. 103, 2828 (1970).

⁷⁾ Ätherspaltungen mit Aluminiumchlorid siehe L. Fieser und M. Fieser, Reagents of Organic Synthesis, S. 20, John Wiley and Sons, Inc., New York 1967.

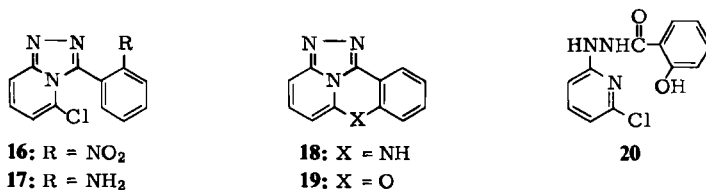
⁸⁾ H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle, G. S. D. King, W. R. F. Lingier und R. Merényi, Chem. Ber. 103, 1918 (1970).

⁹⁾ H. Reimlinger, Chem. Ber. 103, 1900 (1970).



5-Chlor-3-(2-nitrophenyl)-s-triazolo[4,3-a]pyridin (**16**), das Ausgangsprodukt zur Bereitung des Hydrochlorids von 6*H*-1,2,6,11-Tetraazaaceanthrylen (**18**), wurde von uns bereits beschrieben⁸⁾.

Mit Eisen in Essigsäure wurde **16** in das Anilin-Derivat **17** übergeführt und dieses zu 98% durch Erhitzen auf 140°C unter Stickstoff zu **18** cyclocondensiert.



Die Darstellung von 6-Oxa-1,2,11-triazaaceanthrylen (**19**) erwies sich als besonders einfach. Sie erfolgte bereits beim 2stdg. Erhitzen von aus 2-Chlor-6-hydrazinopyridin und 2-Hydroxybenzoylchlorid dargestelltem 2'-(6-Chlor-2-pyridyl)-2-hydroxybenzohydrazid (**20**) mit Phosphorpentoxid auf 180°C unter Stickstoff (50% Ausb.).

Die NMR-Spektren der Hetero-aceanthrylene **15**, **18** und **19** weisen im Bereich aromatischer Protonen ausschließlich Multipletts auf.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben siehe Lit.¹⁰⁾. — UV-Spektren: Cary 14.

5-Piperidino-s-triazolo[3,4-a]isochinolin (2a): 3.0 g (15 mmol) **1a**, 30 ml (0.30 mol) Piperidin und 60 ml Äthanol erhitzte man 3 h auf 100°C im Druckrohr. Danach dampfte man zur Trockne ein und kristallisierte aus Benzol/Hexan um: 3.0 g (81%), Schmp. 170–172°C. — NMR ([D₆]-DMSO; 80°C): τ = 0.9 (s; 3-H), 1.45 (m; 10-H), 2.3–3.5 (m; 7-, 8- und 9-H), 3.30 (s; 6-H), 6.9 (m; CH₂N), 8.25 (m; übrige Piperidin-CH₂) im Verhältnis 1 : 1 : 3 : 1 : 4 : 6.

C₁₅H₁₆N₄ (252.3) Ber. C 71.40 H 6.39 N 22.21 Gef. C 71.70 H 6.44 N 21.78

5-Pyrrolidino-s-triazolo[3,4-a]isochinolin (2b): 6.0 g (29 mmol) **1a** und 30 ml (0.36 mol) Pyrrolidin erhitzte man 8 h in 60 ml Dimethylsulfoxid auf 140°C, zog danach das Solvens i. Vak. ab, wusch

¹⁰⁾ H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle, R. Merényi und W. R. F. Lingier, Chem. Ber. **108**, 3762 (1975).

den Rückstand mit Wasser und kristallisierte aus Benzol um: 5.0 g (71%), Schmp. 167°C. — NMR ($[D_6]$ DMSO): $\tau = 0.58$ (s; 3-H), 1.52 (m; 10-H), 2.2–2.6 (m; 7-, 8- und 9-H), 3.60 (s; 6-H), 6.6 (m; CH_2N), 8.05 (m; übrige Pyrrolidin- CH_2) im Verhältnis 1 : 1 : 3 : 1 : 4 : 4.

$C_{14}H_{14}N_4$ (238.3) Ber. C 70.56 H 5.92 N 23.51 Gef. C 70.42 H 5.94 N 23.31

3-Methyl-5-pyrrolidino-s-triazolo[3,4-a]isochinolin (2c): Wie vorstehend aus 4.0 g (18 mmol) **1b** und 20 ml (0.24 mol) Pyrrolidin in 40 ml Dimethylsulfoxid. Ausb. 3.4 g (73%), Schmp. 157 bis 158°C (Benzol/Hexan). — NMR ($[D_6]$ DMSO): $\tau = 1.6$ (m; 10-H), 2.2–2.5 (m; 7-, 8- und 9-H), 3.12 (s; 6-H), 6.60 (s; CH_3), 6.9 (m; CH_2N), 7.05 (m; übrige Pyrrolidin- CH_2) im Verhältnis 1 : 3 : 1 : 3 : 4 : 4.

$C_{15}H_{16}N_4$ (252.3) Ber. C 71.40 H 6.39 N 22.21 Gef. C 71.27 H 6.41 N 22.13

Umsetzung von 6-Chlor-s-triazolo[3,4-a]isochinolin mit Piperidin: 3.0 g (15 mmol) 6-Chlor-s-triazolo[3,4-a]isochinolin, 30 ml (0.30 mol) Piperidin und 60 ml Äthanol erhitzte man 3 h auf 100°C im Druckrohr und arbeitete wie bei **2a** auf: 2.8 g Ausgangsprodukt, identifiziert durch IR-Vergleich.

3,5'-Thiobis(s-triazolo[3,4-a]isochinolin) (3): 4.1 g (20 mmol) **1a** und 4.5 g (20 mmol) Natrium-s-triazolo[3,4-a]isochinolin-3-thiolat erhitzte man 3 h auf 160°C in 150 ml Methanol im Druckrohr. Man filtrierte ab, wusch mit heißem Wasser und kristallisierte den Rückstand aus sehr viel Äthylenglycoldibutyläther um: 5.0 g (68%), Schmp. 300–302°C.

$C_{20}H_{12}N_6S$ (368.3) Ber. C 65.21 H 3.28 N 22.82 Gef. C 65.20 H 3.24 N 22.39

N-Benzyl-5-benzylamino-s-triazolo[3,4-a]isochinolin-3-carboxamid (4): 3.0 g (11 mmol) **1c** und 30 ml (0.28 mol) Benzylamin erhitzte man 16 h in 30 ml Butanol unter Rückfluß, dampfte danach ein und kristallisierte aus Äthanol um: 3.3 g (74%), Schmp. 214–215°C. — IR (KBr): 1600, 1643, 1670, 2998 und 3500–3000 cm^{-1} .

$C_{25}H_{21}N_5O$ (407.5) Ber. C 73.69 H 5.20 N 17.19 Gef. C 73.82 H 5.29 N 17.26

Versuch der Cyclokondensation von 4 und 1d: 2.8 mmol **4** bzw. **1d** erhitzte man 72 h in 100 ml Trichlorbenzol, zog anschließend das Solvens i. Vak. ab, wusch den Rückstand mit wenig Benzol und identifizierte den Rückstand als **4** bzw. **1d** durch IR-Vergleich und Misch-Schmp.

2'-(3-Chlor-1-isochinolinyl)-2-hydroxybenzohydrazid (5): Zu 13.7 g (71 mmol) 3-Chlor-1-hydrazinoisochinolin⁵⁾ in 600 ml Methylenechlorid fügte man unter Rühren 11.1 g (71 mmol) Salicyloylchlorid, erhitzte 3 h unter Rückfluß, filtrierte ab, suspendierte in Wasser, machte alkalisch, trennte den unlöslichen Teil ab und kristallisierte aus Acetonitril um: 10.6 g (48%), Zers.-P. 247–248°C.

$C_{16}H_{12}ClN_3O_2$ (313.7) Ber. C 61.26 H 3.85 N 13.39 Gef. C 60.59 H 3.66 N 13.61

7-Oxa-1,2,13-triazabenz[d]aceanthrylen (7): 4.0 g (13 mmol) **5** erhitzte man 16 h in 125 ml Trichlorbenzol unter Rückfluß, zog das Solvens i. Vak. ab und kristallisierte aus Benzol um: 2.7 g (82%), Schmp. 294°C. — NMR (CF_3CO_2D): $\tau = 1.5$ (m; 12-H), 1.9–2.6 (m; arom. H, außer 8-H), 3.03 (s; 8-H) im Verhältnis 1 : 7 : 1.

$C_{16}H_9N_3O$ (259.3) Ber. C 74.12 H 3.50 N 16.51 Gef. C 74.05 H 3.60 N 16.13

7H-1,2,7,13-Tetraazabenz[d]aceanthrylen (10): Wie vorstehend aus 0.80 g (2.7 mmol) **8⁵⁾** in 50 ml Trichlorbenzol. Ausb. 0.45 g (64%), Schmp. > 350°C. — IR (KBr): 3450 cm^{-1} (NH). — NMR (CF_3CO_2D): $\tau = 1.8$ (m; 12-H), 2.1–3.1 (m; restliche arom. Protonen) im Verhältnis 1 : 8; 1 Proton wurde durch Deuterium ausgetauscht.

$C_{16}H_{10}N_4$ (258.3) Ber. C 74.40 H 3.90 N 21.70 Gef. C 73.53 H 3.53 N 20.93

7-Thia-1,2,13-triazabenz[*d*]aceanthrylen (11)

a) In Nitrobenzol: 1.10 g (3.4 mmol) 5-Chlor-3-(2-methylthiophenyl)-s-triazolo[3,4-*a*]isochinolin (9)⁵⁾ und 0.48 g (3.6 mmol) Aluminiumchlorid in 25 ml Nitrobenzol erhitzte man 7 h unter Rückfluß, goß auf Eiswasser, fügte Methylenchlorid zu und filtrierte ab. Ausb. 0.20 g (21%), Schmp. 306–307°C (Butanol). – NMR (CF₃CO₂D): τ = 1.6 (m; 12-H), 1.9–2.6 (m; restliche arom. Protonen, außer 8-H), 2.75 (s; 8-H) im Verhältnis 1 : 7 : 1.

C₁₆H₉N₃S (275.3) Ber. C 69.81 H 3.30 N 15.77 Gef. C 69.74 H 3.64 N 15.85

b) In Pyridin: 1.10 g (3.4 mmol) 9 und 0.12 g (5.2 mmol) Natrium in 40 ml Pyridin erhitzte man 3 h auf 160°C im Druckrohr, goß dann auf Wasser, filtrierte und kristallisierte aus Butanol um: 0.10 g (11%). Identifiziert durch IR-Vergleich.

2'-(6-Chlor-2-pyridyl)-2-(methylthio)benzohydrazid (12): Zu 14.3 g (0.10 mol) 2-Chlor-6-hydrazinopyridin in 500 ml Methylenchlorid fügte man unter Rühren und unter Kühlung 18.6 g (0.10 mol) 2-(Methylthio)benzoylchlorid. Danach erhitzte man 3 h unter Rückfluß, filtrierte bei Raumtemp. ab, wusch mit wäßriger Triäthylamin-Lösung und kristallisierte aus Benzol um: 15.8 g (54%), Schmp. 124–125°C. – IR (KBr): 3300–3050, 1670 und 1600 cm⁻¹.

C₁₃H₁₂ClN₃OS (293.8) Ber. C 53.15 H 4.11 N 14.30 Gef. C 53.26 H 4.17 N 14.29

5-Chlor-3-[2-(methylthio)phenyl]-s-triazolo[4,3-*a*]pyridin (14): Zu 13.2 g (45 mmol) 12 in 40 ml Pyridin fügte man bei 7°C 3.6 ml (50 mmol) Thionylchlorid, ließ 1 h bei 7°C stehen und filtrierte ab. Den unlöslichen Teil erhitzte man 3 h in Acetonitril unter Rückfluß, konzentrierte die Lösung i. Vak. und filtrierte nach einigen Stunden die Kristalle ab: 5.7 g (46%), Schmp. 174–175°C.

C₁₃H₁₀ClN₃S (275.7) Ber. C 56.63 H 3.66 N 15.24 Gef. C 56.39 H 3.53 N 15.48

6-Thia-1,2,11-triazaaceanthrylen (15): 1.74 g (6.3 mmol) 14 und 0.80 g (6.6 mmol) Aluminiumchlorid in 30 ml Nitrobenzol erhitzte man 7 h unter Stickstoff auf 200°C. Danach kühlte man auf Raumtemp. ab, goß in Eis/Wasser, filtrierte, löste in 2-Propanol, chromatographierte die Lösung an Silicagel und eluierte mit 2-Propanol/Äthylacetat/Cyclohexan (2 : 1 : 7): 0.20 g (13%), Schmp. 209–210°C.

C₁₂H₇N₃S (225.2) Ber. C 64.00 H 3.13 N 18.66 Gef. C 63.64 H 3.22 N 18.30

5-Chlor-3-(2-aminophenyl)-s-triazolo[4,3-*a*]pyridin (17): Zu 12.0 g (44 mmol) 5-Chlor-3-(2-nitrophenyl)-s-triazolo[4,3-*a*]pyridin⁸⁾ (16) in 90 ml Eisessig fügte man langsam während 1 h bei 90°C 48 ml Wasser und 18.0 g (0.32 mol) Eisenpulver. Danach erwärmte man noch 90 min unter Rühren auf 90°C, verdünnte bei Raumtemp. mit Wasser und extrahierte mit Methylenchlorid. Die Methylenchlorid-Lösung wusch man mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zuletzt nochmals mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und kristallisierte nach Abdampfen des Solvens aus Benzol um: 7.0 g (65%), Zers.-P. 250°C, Umwandlungs-P. bei 190°C. – IR (KBr): 3500, 3340 und 3220 cm⁻¹.

C₁₂H₉ClN₄ (244.7) Ber. C 58.89 H 3.71 Gef. C 59.29 H 3.54

6H-1,2,6,11-Tetrazaaceanthrylen-hydrochlorid (18·HCl): 0.50 g (2.0 mmol) 17 erhitzte man unter Stickstoff auf 140°C. Nachdem die exotherme Reaktion abgeklungen war, erhitzte man weitere 10 min und kühlte dann auf Raumtemp. ab: 0.49 g (98%), Zers.-P. 250°C.

[C₁₂H₉N₄]Cl (244.7) Ber. C 58.89 H 3.71 N 22.90 Gef. C 58.33 H 3.71 N 22.91

2'-(6-Chlor-2-pyridyl)-2-hydroxybenzohydrazid (20): Zu 8.6 g (60 mmol) 2-Chlor-6-hydrazinopyridin⁸⁾ in 500 ml Methylenchlorid und 8.4 ml Triäthylamin fügte man tropfenweise 9.4 g (60 mmol) 2-Hydroxybenzoylchlorid. Danach erhitzte man 3 h unter Rückfluß, filtrierte bei Raumtemp.

Triäthylamin-hydrochlorid ab, dampfte das Filtrat ein und kristallisierte aus Äthylacetat um: 6.2 g (39%), Schmp. 198 °C. – IR (KBr): 3000–3450 und 1640 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_2$ (263.6) Ber. C 54.65 H 3.82 N 15.94 Gef. C 54.39 H 3.86 N 15.94

6-Oxa-1,2,11-triazaaceanthrylen (19): 1.0 g (4.0 mmol) **20** und 10.0 g (70 mmol) Phosphorpentoxid erhitzte man 2 h auf 180 °C unter Stickstoff, gab in Eis/Wasser und extrahierte die wäßrige Lösung kontinuierlich mit Methylenchlorid. Den Extraktückstand kristallisierte man aus Benzol/Cyclohexan (1 : 1) um: 0.40 g (50%), Schmp. 209 °C.

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ (209.2) Ber. C 68.89 H 3.37 N 20.09 Gef. C 68.84 H 3.43 N 20.28

[176/75]