

CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN

Vol. 7 No. 3

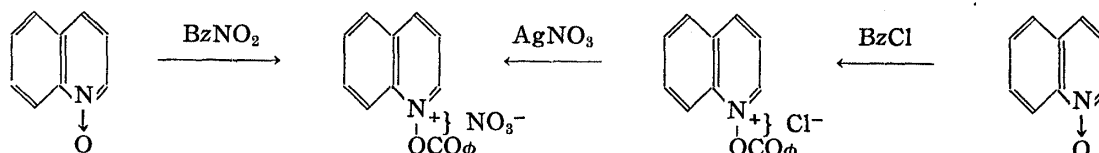
May 1959

UDC 547.831.7.07

50. Eiji Ochiai und Chikara Kaneko : Über eine neue Nitrierung des Chinolin-1-oxydes. (3).¹⁾

(Pharmazeutische Fakultät, Universität Tokyo*)

Die Nitrierung von Chinolin-1-oxyd mittels Benzoylnitrat in indifferentem Lösungsmittel, die eigenartigerweise an der 3- und 6-Stellung des Chinolinkerns erfolgt,²⁻⁴⁾ ist bei der Herstellung von Benzoylnitrat aus Benzoylchlorid und Silbernitrat nach Francis⁵⁾ von zweien Nachteilen begleitet. Der eine ist, dass die Reinheit des Präparates schwankt. Das Präparat ist vor allem beim Abfiltrieren von Silberchlorid wegen der Feuchtigkeit leicht degenerierbar, sodass die Darstellung in kleinem Masstabe erschwert ist. Der andere ist, dass die Ausbeute von Benzoylnitrat, bezogen auf Silbernitrat, nicht gut ist.⁶⁾ Wenn man jedoch beim ersten Schritt der Reaktion die Anlagerung von Benzoylnitrat auf Chinolin-1-oxyd annimmt, so könnte man den gleichen Effekt erwarten, wenn man auf Chinolin-1-oxyd zuerst Benzoylnitrat anlagert und auf die somit aktivierte Chlorgruppe Silbernitrat einwirken lässt.



Zur Bestätigung dieser Vermutung wurde Chinolin-1-oxyd (I) in einer Chloroform-Lösung mit 0.9 moläquivalentem Benzoylchlorid unter Eiskühlung zugesetzt, der auf von ca. -15° bis -20° gekühlten Lösung fein pulverisiertes $0.9 \times 6/5$ moläquivalentes Silbernitrat zugesetzt und nach 5 stündigem Umrühren bei Zimmertemperatur weiter stehengelassen. Die Reaction hat sich wie erwartet vollzogen. Die Reaktionsprodukte

TABELLE I.

Expt. Nr.	Ausgangsmaterialien, g (Moläq.)			Reaktionsprodukte, mg (%)*		
	N-Oxyd	C ₆ H ₅ COCl	AgNO ₃	(I)	(II)	(III)
1	1.45	1.27 (0.9)	1.84 (1.08)	522 (36)	598 (31.5)	225 (5.65)
2	1.45	1.27 (0.9)	1.84 (1.08)	470 (32.5)	633 (33.3)	160 (4.1)
3	10.0	9.4 (1.0)	13.7 (1.2)	3820 (38.2)	4190 (32.3)	1960 (7.3)

* Bezogen auf Chinolin-1-oxyd

* Hongo, Tokyo (落合英二, 金子主税).

- 1) Gleichzeitig CXXXI. Mitt. über "Polarisation der heterozyklischen Ringe mit aromatischem Charakter." CXXX. Mitt. E. Ochiai, C. Kaneko : Dieses Bulletin, 7, 195(1959).
- 2) E. Ochiai, C. Kaneko : *Ibid.*, 5, 56(1957).
- 3) *Idem.* : *Ibid.*, 7, 191(1959).
- 4) *Idem.* : *Ibid.*, 7, 195(1959).
- 5) F. Francis : *Ber.*, 39, 3798(1906); *J. Chem. Soc.*, 89, 1(1906).
- 6) z.B. Braucht man zur Nitrierung von 9 g (I) 30 g Silbernitrat.

bestanden, wie in Tabelle I gezeigt wird, ausser dem regenerierten Ausgangsmaterial (I), aus 3-Nitrochinolin-1-oxyd (II) und 1-Benzoyloxy-3,6-dinitrocarbostyryl (III).

Obwohl sich die Ausbeute und das Mengenverhältnis der Produkte der neuen Methode im Vergleich zu der direkten Einwirkung von Benzoylnitrat kaum merklich verändert hat, wurde die Ausbeute, bezogen auf Silbernitrat, weit verbessert und die Handhabung sehr vereinfacht, sodass die Methode die Aufarbeitung in kleinem Masstabe ermöglichte. Ferner wurde die analoge Reaktion mit Tosylchlorid⁷⁾ ausgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle II gezeigt.

TABELLE II.

Expt. Nr.	Ausgangsmaterialien, g (Moläq.)			Reaktionsprodukte, mg (%)		
	N-Oxyd	TsCl	AgNO ₃	(I)	(II)	Carbostyryl
1	1.3	1.72 (1.0)	1.84 (1.2)	600 (46)	200 (11.8)	30 (2.3)
2	1.45	1.90 (1.0)	2.04 (1.2)	685 (47)	220 (11.6)	50 (3.45)

Hierbei ist die merkliche Regenerierung des Ausgangsmaterials zu sehen und es wurde die Entstehung einer kleinen Menge Carbostyryl bemerkt.

Um den Einfluss von Acylchlorid auf den Reaktionsverlauf und die Reaktionsprodukte weiter zu untersuchen wurde nun die analoge Reaktion mit Acetylchlorid ausgeführt. Hierbei konnte man, wie in Tabelle III gezeigt wurde, ausser dem 3-Nitrochinolin-1-oxyd (II) eine kleine Menge 3,6-Dinitrochinolin-1-oxyd (V) und eine spur von 6-Nitrochinolin-1-oxyd (VI) isolieren. Das Produkt wurde nämlich in den basischen und nicht-basischen Teil getrennt. Von dem basischen Teil wurde das Ausgangsmaterial (I) regeneriert. Der nicht-basische Teil ergab bei der chromatographischen Reinigung durch eine Florisil-Säule und Chloroform als der Entwickler ausser 3-Nitrochinolin-1-oxyd (II), ein gelbes prismatisches Kristall (VI) vom Schmp. 220~222° und ein schwachgelbes nadelförmiges Kristall (V) vom Schmp. 237~238°(u. Zers.) in kleiner Menge. (VI) wurde mit 6-Nitrochinolin-1-oxyd durch eine Mischprobe identifiziert.⁸⁾ (V) besitzt eine Zusammensetzung, die einem Dinitrochinolin-1-oxyd entspricht, und geht beim Behandeln mit Phosphortrichlorid in Chloroform-Lösung in ein Dinitrochinolin vom Schmp. 189~191° über. Ferner ergab es beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid 2-Chlor-3,6-dinitrochinolin,⁹⁾ sodass seine Konstitution als 3,6-Dinitrochinolin-1-oxyd festgestellt wurde.

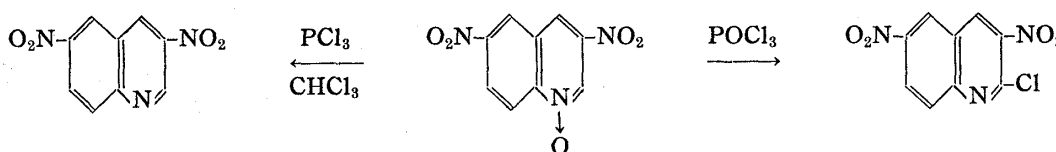


TABELLE III.

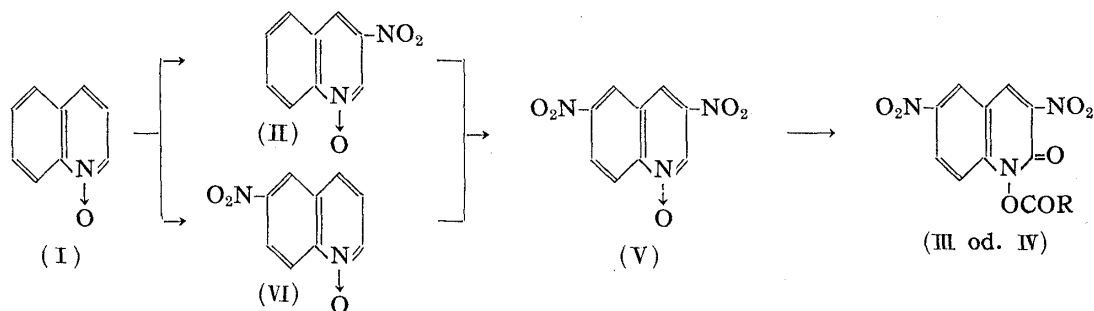
Expt. Nr.	Ausgangsmaterialien, g (Moläq.)			Reaktionsprodukte, mg (%)			
	(I)	CH ₃ COCl	AgNO ₃	(I)	(II)	(VI)	(V)
1	1.59	0.79 (0.9)	2.04 (1.08)	650 (50.8)	560 (21)	30 (1.4)	152 (6)
2	1.45	0.79 (1.0)	2.04 (1.2)	635 (43.8)	545 (29)		165 (7)
3	15.0	9.7 (1.1)	25.3 (1.44)	5700 (38)	6660 (32)		2450 (10)

Sehr merkwürdigerweise konnte man dabei kein 1-Acetoxy-3,6-dinitrocarbostyryl (IV) isolieren. Beim Behandeln von (II) mit einer äquivalenten Menge Acetylchlorid und Silbernitrat konnte man nur (V)⁹⁾ und erst bei Anwendung der überschüssigen Reagen-

- 7) Merkwürdigerweise reagierte Tosylchlorid mit Silbernitrat selbst bei direktem Erhitzen oder beim Erwärmen in Chloroform nicht.
- 8) Die Entstehung von (VI) wurde auch bei der Einwirkung von 1-Mol Benzoylnitrat auf (I) in Essigsäureanhydrid-Lösung in 5-proz. Ausbeute bemerkt. Bei Anwendung von 3~4 Mol Benzoylnitrat konnte man (III) in einer Ausbeute von 15% erhalten.
- 9) Eine analoge Behandlung von (V) mit Benzoylnitrat ergab (III).

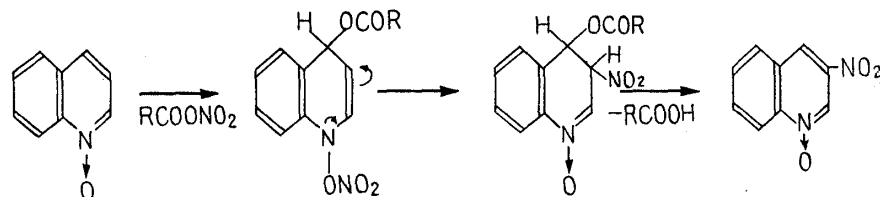
zien (IV) als schwachgelbe Prismen vom Schmp. 209~212°(u. Zers.) erhalten. Das letztere wurde durch Verseifen und durch darauffolgende Benzoylierung in 1-Benzoyloxy-3,6-dinitrocarbostyryl (III) übergeführt und somit ihre Konstitution festgestellt.

Hieraus folgt, dass sich die Nitrierung von (I) mittels Benzoylnitrat oder durch Behandlung zuerst mit Acetylchlorid und dann mit Silbernitrat wie folgt vollzieht.



Hierbei erfolgt die Reaktion von (I) nach (II) überwiegend und die Reaktion von (V) nach (III) erfolgt ziemlich schnell, sodass die Isolierung von (V) und (VI) nur bei der Einwirkung von Acetylchlorid und Silbernitrat bemerkt wurde.

Für die Entstehung von (II) haben Ochiai und Kaneko schon früher²⁾ einen unten angegebenen Mechanismus vorgeschlagen. Diese Ansicht braucht jedoch eine Revision,



weil sie die Entstehung von (III) oder (IV), insbesondere bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Silbernitrat, nicht treffend erklären kann.

Fasst man nun die bisher angesammelten Forschungsergebnisse dieser Reaktion zusammen, so kann man wie folgt ordnen.

(1) Die Reaktion ist für die Verbindung der N-Oxyd-Reihe spezifisch und die Entstehung von Salpetrigsäure wurde gleichzeitig bemerkt. So ergab Chinolin²⁾ bzw. Chinaldin¹⁰⁾ kein Nitroderivat, sondern nur das unveränderte Ausgangsmaterial mit ca. 90-proz. Ausbeute.

(2) Die Nitrierung erfolgt nur auf 3- und 6-Stellung.

(3) Der fast ähnliche Effekt wurde erreicht, wenn man statt der direkten Einwirkung von Benzoylnitrat zuerst Benzoylchlorid anlagert und dann Silbernitrat einwirken lässt.

(4) Das BF_3 -Komplex des Chinolin-1-oxydes ergab bei der analogen Einwirkung von Benzoylnitrat 4-Nitrochinolin-1-oxyd.¹¹⁾ Kein 3-Nitroderivat wurde dabei isoliert.

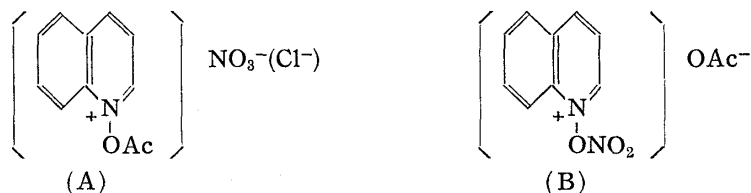
(5) Die Blockade der 4-Stellung des Chinolin-1-oxydes verhinderte den Fortgang der Reaktion. So wurde bei der Reaktion mit Lepidin-1-oxyd keine Entstehung von 3-Nitroderivat bemerkt, während Chinaldin-1-oxyd dabei 3-Nitrochinaldin-1-oxyd neben 2-Benzoyloxychinaldin ergab. Die Reaktion mit dem Benzoat des 4-Hydroxychinolin-1-oxydes sowie seines 3- bzw. 6-Nitroderivates endete nur mit der vollständigen Regenerierung des Ausgangsmaterials.

Aus (3) und (4) folgt, dass sich die Reaktion mit der vorherigen Bildung eines Anlagerungsproduktes von Benzoylnitrat oder Acylchlorid mit Chinolin-1-oxyd vollzieht.

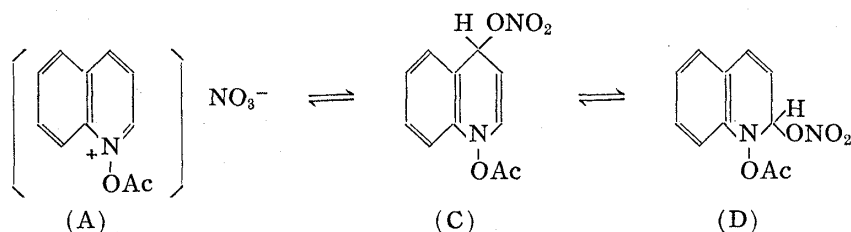
10) E. Ochiai, H. Tanida : Dieses Bulletin, 5, 313(1957).

11) H. Tanida : Yakugaku Zasshi, 78, 1079(1958).

Für die Konstitution dieses Anlagerungsproduktes sind die Formel (A) und (B) möglich, von denen die Formel (A) wahrscheinlicher ist, weil das Nitrat- bzw. Chlorid-Ion im Vergleich mit dem Carboxylat-Ion stabiler sein soll, wie aus dem Vergleich der Säurestärke von Carbonsäure und Salpetersäure bzw. Chlorwasserstoffsäure zu entnehmen ist.



Für den nächsten Schritt der Reaktion ist also die Umlagerung von (A) nach (C) und (D) denkbar, welche sich höchstwahrscheinlich in einer Gleichgewichtslage befinden und deren Teilnahme an der Reaktion von der Geschwindigkeit der Folgereaktion bestimmt wird.



Die Teilnahme von (C) ist die Folgerung aus (5). Die Teilnahme von (D) kann man aus der Bildung von Chinaldinsäurenitril bei der Reissert'schen Reaktion von (I)¹²⁾ oder aus der Entstehung von Carbostyryl bei der Reaktion von (I) mit Tosylchlorid und Soda-Lösung¹³⁾ entnehmen.

Nun von (C) und (D) ausgehend haben wir den nächsten Verlauf der Reaktion wie im Tafel 1 vermutet.

Nimmt man an, dass bei (i) die Geschwindigkeit von (C) nach (C') im Vergleich zu derjenigen von (D) nach (D') weit grösser ist, so würde die Teilnahme von (C) überwältigend sein, sodass, ausgenommen einigen Fälle, nur (II) gebildet werden. Bei (ii) ist die Anlagerung von Acylnitrat auf (II) nach (E) und (F) möglich. Nimmt man jedoch an, dass die Bildung von (E) sterisch weniger gehindert ist, kann man die Folgereaktion bei (iii) nach (III) besser erklären. Ferner ist bei der Nitrierung von (E) die Entstehung des 8-Nitroderivates auch denkbar, wie es bei der Bildung des 6,8-Dinitroderivates durch die Nitrierung von 2-Hydroxychinolin-1-oxyd mit Salpetersäure der Fall ist.¹⁴⁾ Bei (E) wurde aber die N-Oxydgruppe acyliert, deren vergrösserte sterische Hinderung die Nitrierung der 8-Stellung unterdrücken würde, sodass es unter Abspaltung von Salpetersäure in (III) übergeht.

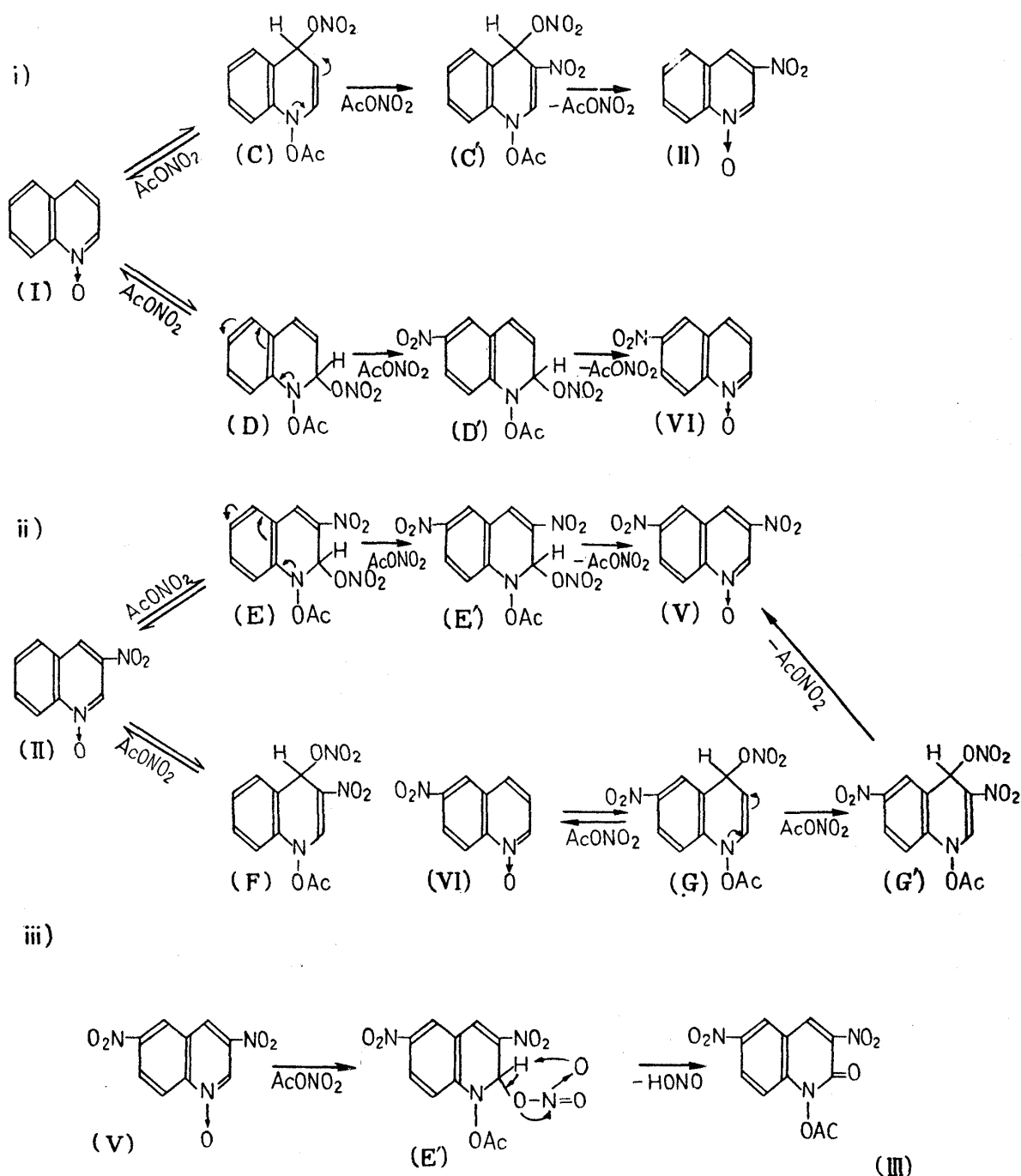
Die Isolierung von (V) und (VI) bei der Einwirkung von Acetylchlorid und Silbernitrat wurde wie folgt erklärt. Für die Polarisation von Acylnitrat ist die Richtung nach (a) und (b) möglich. Bei der Nitrierung wird aber nur das nach (a) polarisierte Molekül teilnehmen.



12) M. Henze : Ber., **69**, 1566(1936); E. Ochiai, I. Nakayama : Yakugaku Zasshi, **65B**, 582(1945).

13) E. Ochiai, T. Yokokawa : Yakugaku Zasshi, **75**, 253(1955).

14) C. Kaneko : Dieses Bulletin, **7**, im Druck.



Tafel 1.

Nach dieser Ansicht ist das Acetylnitrat ein schwächeres Nitrierungsmittel als das Benzoynitrat, weil der pKa-Wert von Benzoesäure (4.20) kleiner ist als Essigsäure (4.76) und dementsprechend das Benzoat-Ion stabiler sein muss als das Acetat-Ion. Aus demselben Grund sollte die Abspaltung von Acetylnitrat aus dem Anlagerungsprodukt im Vergleich zu derjenigen von Benzoynitrat leichter sein. Bei der Reaktion mit Acetylnitrat würde sich die Teilnahme von (D) wegen der verlangsamten Nitrierung von (C) vermehren, sodass die Entstehung von (D') dadurch auch begünstigt wird. Ferner würde die erleichterte Abspaltung von Acetylnitrat aus (D') bzw. (E') die Isolierung von (VI) bzw. (V) ermöglichen.

Es bleibt aber eine grosse Frage übrig, nämlich warum bei der Reaktionsstufe (i) keine Entstehung von 4-Hydroxychinolin bzw. Carbostryl aus (C) bzw. (D) bemerkbar

ist. Als Grund für diesen Einwand muss man annehmen, dass die Abspaltung von Acylnitrat leichter als diejenige von Carbonsäure erfolgt. Bei der Reaktion mit Tosylchlorid wurde Carbostyryl in sehr kleiner Menge gebildet.

Experimentell.

Behandlung von Chinolin-1-oxyd (I) mit Benzoylchlorid und AgNO_3 —10 g (I) wurden in 200 ccm CHCl_3 gelöst, unter Eiskühlung 9.4 g Benzoylchlorid (ca. 1 Moläquiv.) zugesetzt, von aussen auf -15° bis -20° gekühlt und 13.7 g (ca. 1.2 Moläquiv.) fein pulverisiertes AgNO_3 portionsweise unter Umrühren innerhalb von ca. 30 Min. zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 Std. bei derselben Temperatur und weitere 5 Std. bei Zimmertemperatur umgerührt und dann 2 Tagen stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde vom AgCl abfiltriert, das AgCl mit CHCl_3 gewaschen und das Filtrat und die Waschlösung zusammen mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und dann mit 5-proz. HCl umgeschüttelt. Von dem HCl -Auszug wurden 3.82 g (I) regeneriert. Die CHCl_3 -Lösung wurde nach dem Trocknen über Na_2SO_4 eingedampft und der Rückstand (8 g) aus Aceton umkristallisiert. Von dem leichter löslichen Teil wurden 4.19 g 3-Nitrochinolin-1-oxyd (II) vom Schmp. $189\sim 191^\circ$ und von dem weniger löslichen Teil 1.96 g 1-Benzoyloxy-3,6-dinitrocarbostyryl (III) vom Schmp. $253\sim 255^\circ$ (u. Zers.) erhalten.

Behandlung von (I) mit Tosylchlorid und AgNO_3 —Eine Lösung von 1.45 g (I) in 20 ccm CHCl_3 wurden ganz analog wie oben mit 1.90 g Tosylchlorid in Einwirkung gebracht. Die Reaktionsmischung wurde nach 2-std. Umrühren bei 35° 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und analoger Weise aufgearbeitet. Von dem basischen Teil wurden 600 mg (I) regeneriert. Der nicht basische Teil (0.4 g) wurde in CHCl_3 gelöst, durch eine Florisil-Säule chromatographiert und 220 mg (II), 85 mg (I) und 5 mg Carbostyryl (Schmp. $190\sim 192^\circ$) der Reihe nach erhalten.

Nitrierung von Chinolin-1-oxyd mit Acetylchlorid und AgNO_3 —i) 1.45 g (I) wurden mit 0.79 g AcCl und 2.04 g AgNO_3 ganz analog wie bei der Nitrierung mit Tosylchlorid und AgNO_3 behandelt. Von dem basischen Teil wurden 634 mg (I) regeneriert. Der nicht basische Teil (0.87 g) wurde in CHCl_3 gelöst, durch eine Florisil-Säule chromatographisch gereinigt und 545 mg (II) und 165 mg 3,6-Dinitrochinolin-1-oxyd (V) der Reihe nach getrennt erhalten. (V) bildete beim Umkristallisieren aus Aceton schwachgelbe Nadeln vom Schmp. $237\sim 238^\circ$. $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$ —Ber.: C, 45.97; H, 2.14; N, 17.87. Gef.: C, 46.45; H, 2.15; N, 17.33. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ : 236, 272.5, 358.

ii) Die Reaktion von (I) mit AcCl und AgNO_3 wurde mit demselben Masstab analoger Weise ausgeführt. Der hierbei erhaltene nicht basische Teil (0.94 g) wurde in CHCl_3 gelöst, durch 120 ccm Al_2O_3 -Säule chromatographiert und mit CHCl_3 entwickelt, wobei die Al_2O_3 -Schicht rotbräunlich gefärbt war. Von dem Filtrat wurden 445 mg (II) und 120 mg (V) der Reihe nach erhalten. Von dem erst später ausfliessenden Teil wurden ca. 30 mg gelbe kristallinische Fraktion vom Schmp. $195\sim 200^\circ$ erhalten, welche beim Umkristallisieren aus Aceton gelbe Prismen vom Schmp. $220\sim 222^\circ$ bildeten. Eine Mischprobe mit 6-Nitrochinolin-1-oxyd schmolz bei $220\sim 222^\circ$. Das UV-Spektrum beider Präparate stimmte auch völlig überein.

3,6-Dinitrochinolin—100 mg (V) wurden in 30 ccm CHCl_3 gelöst, 0.5 ccm PCl_3 zugegeben und nach 15-min. Erwärmen unter Rückfluss 1 Tag bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde mit wenig H_2O zersetzt, mit K_2CO_3 unter Umrühren alkalisch gemacht und die CHCl_3 -Schicht nach dem Trocknen über Na_2SO_4 eingengt. Der Rückstand (ca. 75 mg) ergab beim Umkristallisieren aus EtOH schwachgelbe Prismen vom Schmp. $189\sim 191^\circ$. $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3$ —Ber.: C, 49.32; H, 2.30; N, 19.18. Gef.: C, 50.03; H, 2.08; N, 19.53.

2-Chlor-3,6-dinitrochinolin aus (V)—100 mg (V) wurden mit überschüssigen POCl_3 3 Std. auf dem Wasserbad erhitzt, das übrig bleibende POCl_3 unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand auf Eiswasser gegossen und mit CHCl_3 ausgezogen. Die CHCl_3 -Lösung wurde nach dem Trocknen über Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und der Rückstand (ca. 100 mg) aus MeOH -Aceton umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. $160\sim 162^\circ$. Eine Mischprobe mit dem 2-Chlor-3,6-dinitrochinolin schmolz bei $160\sim 162^\circ$.

Nitrierung von 3-Nitrochinolin-1-oxyd (II) mit Acetylchlorid und AgNO_3 —i) 1 g (II) wurde mit 0.4 g Acetylchlorid (1 Moläquiv.) und 1 g AgNO_3 analoger Weise wie oben bei der Nitrierung von (I) behandelt und 1.15 g nicht basisches Rohprodukt erhalten, welches beim Umkristallisieren aus Aceton 0.4 g (V) ergab. Von der Mutterlauge wurden 0.3 g (II) regeneriert.

ii) 1.44 g (II) in 50 ccm CHCl_3 wurden mit 2.4 g Acetylchlorid (ca. 4 Moläquiv.) und 6.12 g AgNO_3 behandelt, bei $40\sim 50^\circ$ (Badtemp.) 4 Std. weiter umgerührt und nach 1 tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur analoger Weise aufgearbeitet. Das ölige Rohprodukt (ca. 1.2 g) erstarrte kristallinisch beim Behandeln mit einigen Tropfen MeOH , welches (0.4 g) beim Umkristallisieren aus Aceton schwachgelbe Prismen vom Schmp. $209\sim 213^\circ$ (u. Zers.) (IV) bildete. $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_3$ —Ber.: C, 45.06; H, 2.41; N, 14.33. Gef.: C, 45.33; H, 2.41; N, 14.09. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ : 270, 352. Die MeOH -Mutterlauge ergab ein braunes Öl, welches sich nicht kristallisieren liess.

0.25 g (IV) wurden mit einer Mischung von 5 ccm EtOH und 7 ccm H₂O unter Rückfluss im Ölbad 3 Std. im Sieden gehalten. Die Reaktionsmischung wurde bis auf ca. 5 ccm eingeeengt, man liess sie erkalten und die ausgeschiedene kristallinische Substanz wurde dann abgesaugt (0.19 g). Die letztere (Zers. Pkt. 188~190°, zeigte eine rote Färbung mit FeCl₃) ergab beim Behandeln mit BzCl und Pyridin schwachgelbe Nadeln vom Schmp. 258°(u. Zers.), welche durch eine Mischprobe, sowie durch direkten Vergleich der IR-Spektren mit (III) identifiziert wurden.

Nitrieren von 3,6-Dinitrochinolin-1-oxyd (V) mit Benzoylnitrat—0.2 g (V) wurden auf 4 ccm CHCl₃ suspendiert, 0.3 ccm BzNO₃(ca. 1.65 Moläquiv.) zugegeben und unter öfterem Umschütteln 3 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 ccm Äther verdünnt und mit Eis gekühlt. Die hierbei ausgeschiedenen Kristalle (0.19 g) ergaben beim Umkristallisieren aus Dimethylformamid schwachgelbe Nadeln vom schmp. 257°(u. Zers.), welche durch direkten Vergleich mit (III) identifiziert wurden.

Nitrierung von Chinolin-1-oxyd mittels Benzoylnitrat in Essigsäureanhydrid-Lösung—i) 1 g (I) wurde in 10 ccm Ac₂O gelöst, 1.5 ccm BzNO₃ zugesetzt und bei Zimmertemperatur 7 Tage stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde mit H₂O zersetzt, unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand nach Zusatz von gesättigter NaHCO₃-Lösung mit CHCl₃ ausgezogen. Die CHCl₃-Lösung wurde nach dem Trocknen über Na₂SO₄ durch eine Al₂O₃-Säule wiederholt chromatographisch gereinigt und ergaben 70 mg 6-Nitrochinolin-1-oxyd vom Schmp. 221°.

ii) Eine Lösung von 1 g (I) in 10 ccm Ac₂O wurde mit 4 ccm BzNO₃ zugesetzt und 7 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei sich ca. 300 mg kristallinische Substanz ausschied. Die Mutterlauge ergab beim Zusatz von Äther noch 50 mg kristallinische Substanz. Beide wurden zusammen aus Dimethylformamid-EtOH umkristallisiert und ergaben gelbe Nadeln vom Schmp. 258°(u. Zers.), welche mit 1-Benzoyloxy-3,6-dinitrocarbostyryl (III) identifiziert wurden. C₁₆H₉O₇N₃—Ber. : C, 54.09; H, 2.55; N, 11.83. Gef. : C, 53.67; H, 2.69; N, 11.95.

Zusammenfassung

Die Nitrierung von Chinolin-1-oxyd mittels Benzoylnitrat wurde in der Weise verbessert und vereinfacht, dass man auf Chinolin-1-oxyd in Chloroform-Lösung zuerst Benzoylchlorid und dann Silbernitrat einwirken lässt. Beim analogen Behandeln von Chinolin-1-oxyd mit Acetylchlorid und Silbernitrat konnte man ausser dem 3- und 3,6-Dinitroderivat eine kleine Menge 6-Nitrochinolin-1-oxyd aber kein 1-Acetoxy-3,6-dinitrocarbostyryl isolieren. Das letztere konnte man jedoch beim Einwirken der überschüssigen Reagenzien auf 3-Nitrochinolin-1-oxyd erhalten. 3,6-Dinitrochinolin-1-oxyd ergab bei der Einwirkung von Benzoylnitrat 1-Benzoyloxy-3,6-dinitrocarbostyryl. Ein umgestalteter Mechanismus für die Reaktion wurde vorgeschlagen.

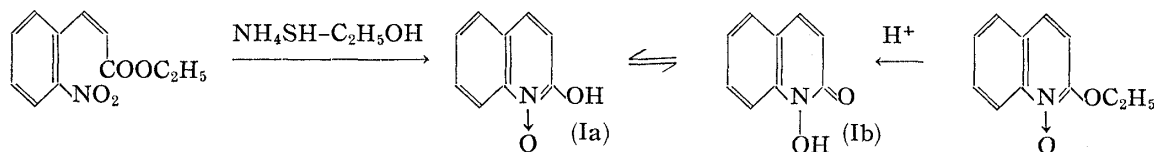
(Eingegangen am 12. September, 1958)

UDC 547.831.7.07

51. Chikara Kaneko : Über 2-Hydroxychinolin-1-oxyd.¹⁾

(Pharmazeutische Fakultät, Universität Tokyo*)

2-Hydroxychinolin-1-oxyd (I) entsteht neben Carbostyryl in kleiner Menge bei der Reduktion von *o*-Nitrozimmtsäureäthylester mit Ammoniumsulfid in Äthanol-Lösung²⁾ und wurde durch die saurige Hydrolyse von 2-Äthoxychinolin-1-oxyd in besserer Aus-



* Hongo, Tokyo (金子主税).

1) CXXXII. Mitt. über "Polarisation der heterozyklischen Ringe mit aromatischem Charakter." CXXXI. Mitt. : Dieses Bulletin, 7, 267(1959).
2) P. Friedländer, H. Ostermaier : Ber., 14, 1916(1881); 15, 332(1882).