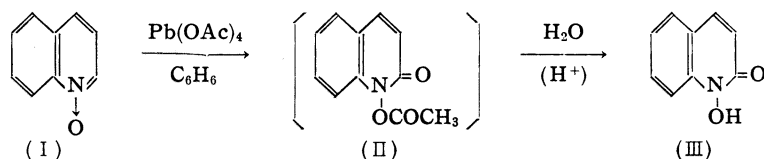


Über eine Reaktion der N-Oxyde der Chinolin-Reihe mit Bleitetraacetat

Vor einiger Zeit haben Ochiai und Ohta gezeigt,¹⁾ dass das Methosulfat oder das Bortrifluorid-Addukt des Chinolin-N-oxydes beim Erhitzen mit irgendeinem Metallnitrat in Dimethylsulfoxyd-Lösung das 3-Nitroderivat ergibt. Im Laufe der Fortsetzung des Versuches wurde nun bemerkt, dass Chinolin-N-oxyd (I) beim Erhitzen mit 1.2~1.5 molen Bleitetraacetat in einer Lösung von Benzol oder Chloroform ein sirupöses Produkt (II) ergibt, das beim Stehenlassen oder noch schneller beim Verseifen mit verd. Salzsäure in das kristallinische N-Hydroxycarbostyryl (III) übergeht. Die Ausbeute an (III) ist befriedigend. Im Infrarot-Spektrum von (II) ist eine Bande bei 1800 cm^{-1} vorhanden, die der Carbonylgruppe einer N-Acetoxygruppe zuzuschreiben ist,²⁾ sodass seine Konstitution als N-Acetoxycarbostyryl vermutet wurde. Die Konstitution von (III) wurde durch direkten Vergleich mit dem nach Newbold und Spring³⁾ durch säurige Verseifung von 2-Äthoxychinolin-N-oxyd hergestellten Präparat von N-Hydroxycarbostyryl bestätigt.



Ferner wurde gezeigt, dass die Reaktion mit Lepidin-N-oxyd, 6-Methyl-, 4-Chlor- bzw. 3-Bromchinolin-N-oxyd ganz analog verläuft und das entsprechende N-Hydroxycarbostyryl mit ebenso befriedigender Ausbeute ergibt, wie in Tabelle I gezeigt wird.

TABELLE I.
Reaktionsprodukte (N-Hydroxycarbostyryle)

Chinolin-N-oxyde	Ausbeute (%)	Schmp. (Form) (°C)	Formel	Ber. (%)			Gef. (%)		
				C	H	N	C	H	N
Chinolin	73.4	188~189 (Prismen)	$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$						
Lepidin	81.2	224~226 (Nadeln)	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$	68.56	5.18	8.00	68.51	5.23	8.23
6-Methylchinolin	78.8	200~201 (Prismen)	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$				68.77	5.13	8.46
4-Chlorchinolin	66.4	200~202 (Nadeln)	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}$	55.25	3.09	7.11	54.92	3.16	7.06
3-Bromchinolin	62.6	187~188 (Prismen)	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{NBr}$	45.02	2.51	5.83	45.19	2.74	5.99

Inzwischen haben Hamana und Yamazaki gezeigt,⁴⁾ dass Chinolin- bzw. Lepidin-N-oxyd bei der alkalischen Ferricyanid-Oxydation das entsprechende N-Hydroxycarbostyryl ergeben. Ob der Mechanismus der oben erwähnten Reaktion mit dieser Decker'schen Oxydation analog ist, ist fraglich, denn man weiss darüber noch kaum etwas Sicheres. Zu bemerken ist jedoch die Tatsache, dass sich die Ausbeute an (III) auf 24% erniedrigt, wenn man die Reaktion in Eisessig-Lösung ausführt, und dass Chinaldin-N-oxyd, das Methosulfat von (I), 4-Nitrochinolin-N-oxyd sowie Pyridin-N-oxyd der Reaktion widerstehen.

1) E. Ochiai, A. Ohta : Dieses Bulletin, **10**, 349 (1962).

2) vgl. dazu C. Kaneko : Yakugaku Zasshi, **79**, 428 (1959).

3) G. T. Newbold, F. S. Spring : J. Chem. Soc., **1948**, 1864.

4) M. Hamana, M. Yamazaki : Dieses Bulletin, **10**, 51 (1962).

*Organisch-synthetisches Laboratorium
des Forschungsinstituts für physikalische
und chemische Forschungen,
Kamifujimae-cho, Komagome,
Bunkio-ku, Tokio.*

Akihiro Ohta (太田明広)
Eiji Ochiai (落合英二)

den 31. August 1962