

HELLMUT BREDERECK, FRANZ EFFENBERGER,  
HANSJÜRGEN BOTSCH und HELMUT REHN

Synthesen in der heterocyclischen Reihe, V<sup>1)</sup>

Umsetzungen von vinylogenen Carbonsäureamiden zu Heterocyclen

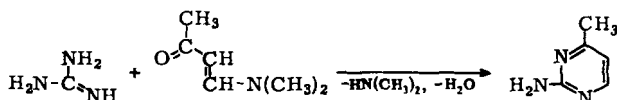
Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 6. Oktober 1964)

Vinyloge Carbonsäureamide ergeben mit Guanidincarboxat, Hydroxylamin oder Hydrazinen die entsprechenden Heterocyclen. Im Falle der  $\beta$ -Arylamino- $\alpha$ -cyan-acrylsäureester erfolgt Selbstkondensation zu 4-Hydroxy-3-cyan-chinolin.

Im Anschluß an unsere Untersuchungen über die Formylierung durch Formamidine, Orthoameisensäureester, *N,N*-Dimethyl-formamid-diäthylacetal (Amidacetal) und Bis-dimethylamino-methoxy-methan (Aminalester)<sup>2)</sup> lag es nahe, mit den nunmehr leicht zugänglichen Aminomethylen-Verbindungen (vinyloge Carbonsäureamide) Ringschlußreaktionen vorzunehmen.

Aus den *N,N*-Dimethyl-aminomethylen-Verbindungen<sup>2)</sup> erhielten wir mit Guanidincarboxat, Hydrazinen oder Hydroxylamin die in Tab. 1 aufgeführten Heterocyclen, z. B.



Tab. 1. Heterocyclen aus *N,N*-Dimethyl-aminomethylen-Verbindungen und Ringschlußkomponenten

Aminomethylen-Verbindung	Ringschlußkomponente	Reaktionsprodukt
1-Dimethylamino-2-benzoyl-äthylen	Guanidin	2-Amino-4-phenyl-pyrimidin
1-Dimethylamino-2-benzoyl-äthylen	Hydrazin	3-Phenyl-pyrazol
1-Dimethylamino-buten-(1)-on-(3)	Guanidin	2-Amino-4-methyl-pyrimidin
2-Dimethylaminomethylen-cyclohexanon	Guanidin	2-Amino-5.6.7.8-tetrahydro-chinazolin
2-Dimethylaminomethylen-cyclohexanon	Hydrazin	4.5.6.7-Tetrahydro-indazol
2-Dimethylaminomethylen-cyclohexanon	Hydroxylamin	4.5.6.7-Tetrahydro- $\beta$ - $\gamma$ -benzisoxazol

Mit Phenylhydrazin entstand aus 2-Dimethylaminomethylen-cyclohexanon lediglich das Hydrazon.

<sup>1)</sup> IV. Mittel.: H. BREDERECK, R. SELL und F. EFFENBERGER, Chem. Ber. **97**, 3407 [1964].

<sup>2)</sup> H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und H. BOTSCH, Chem. Ber. **97**, 3397 [1964].

Umsetzungen von Alkyl-[2-dialkylamino-vinyl]-ketonen mit Hydroxylamin und Harnstoff-Derivaten zu Isoxazolen und Pyridinen waren bereits von N. K. KOCHETKOV<sup>3)</sup> durchgeführt worden.

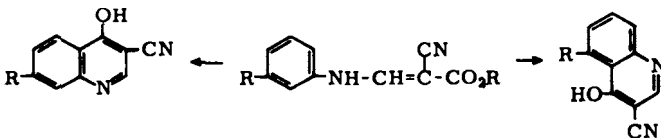
Durch Umsetzung von *N.N.N'*-trisubstituierten Formamidinen mit Cyanessigester hatten wir *N*-substituierte  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -cyan-acrylsäureester erhalten<sup>2)</sup>. Nachdem man durch Erhitzen von  $\beta$ -Arylamino-crotonsäureester auf 220–270° unter Abspaltung von Alkohol 4-Hydroxy-chinaldine dargestellt hatte<sup>4)</sup> (CONRAD-LIMPACHSche Reaktion), lag es nahe, die gleiche Reaktion mit den nach unserer Methode nunmehr leicht zugänglichen  $\beta$ -Arylamino- $\alpha$ -cyan-acrylsäureestern durchzuführen. In Ergänzung zu den in l. c.<sup>2)</sup> angegebenen Verbindungen stellten wir noch einige, vorwiegend in *m*-Stellung substituierte  $\beta$ -Arylamino- $\alpha$ -cyan-acrylsäureester her (Tab. 2). Die noch nicht bekannten Formamide synthetisierten wir aus den entsprechenden Aminen und Dimethylformamid/Phosphoroxchlorid nach der bereits beschriebenen Methode<sup>5)</sup>.

Tab. 2.  $\beta$ -Arylamino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-äthylester aus Cyanessigsäure-äthylester und Formamidinen

<i>N.N</i> -dimethyl-formamidin	$\alpha$ -cyan-acrylsäure-äthylester	% Ausb.	Schmp.
<i>N'</i> -Phenyl-	$\beta$ -Anilino-	75	108°
<i>N'</i> -[ <i>m</i> -Methoxy-phenyl]-	$\beta$ -[ <i>m</i> -Anisidino]-	65	98°
<i>N'</i> - <i>m</i> -Tolyl-	$\beta$ - <i>m</i> -Toluidino-	61	112°
<i>N'</i> -[3.5-Dimethyl-phenyl]-	$\beta$ -[3.5-Dimethyl-anilino]-	42	154°
<i>N'</i> -[ <i>m</i> -Chlor-phenyl]-	$\beta$ -[ <i>m</i> -Chlor-anilino]-	60	124°
<i>N'</i> -[ <i>m</i> -Nitro-phenyl]-	$\beta$ - <i>m</i> -Nitrilanilino-	61	168°
<i>N'</i> -[ <i>p</i> -Nitro-phenyl]-	$\beta$ - <i>p</i> -Nitrilanilino-	84	227°

Die hohe Ausbeute an  $\beta$ -*p*-Nitrilanilino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-äthylester zeigt deutlich den Einfluß der elektronenabziehenden *p*-Nitro-Gruppe; dagegen konnte eine Beeinflussung durch elektronenliefernde (z. B. OCH<sub>3</sub>) oder elektronenabziehende (z. B. NO<sub>2</sub>) Substituenten in *m*-Stellung nicht beobachtet werden.

Die Kondensation der  $\beta$ -Arylamino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-äthylester zu 4-Hydroxy-3-cyan-chinolinen führten wir in siedendem Diphenyläther (255°) durch (Tab. 3). Wir erhielten chromatographisch einheitliche Verbindungen. Im Falle der *p*-substituierten  $\beta$ -Arylamino- $\alpha$ -cyan-acrylsäureester führt der Ringschluß stets zu 6-substituierten 4-Hydroxy-3-cyan-chinolinen, im Falle der *m*-substituierten Verbindungen können 5- oder 7-substituierte 4-Hydroxy-3-cyan-chinoline entstehen.



<sup>3)</sup> Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.) 1954, 47, C. A. 49, 6090 [1955].

<sup>4)</sup> H. HENECKA, Chemie der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950, S. 307.

<sup>5)</sup> H. BREDERECK, R. GOMPPER, K. KLEMM und H. REMPFER, Chem. Ber. 92, 837 [1959].

So beschreiben C. C. PRICE, N. J. LEONARD und R. H. REITSMA<sup>6)</sup> bei der Ringschlußreaktion von  $\beta$ -[*m*-Chlor-anilino]-acrylsäure-äthylester in Diphenyläther bei 250° die Bildung zweier isomerer Verbindungen: 7-Chlor- (40%, Schmp. 280°) und 5-Chlor-4-hydroxy-chinolin (10%, Schmp. 268°).

H. R. SNYDER und R. E. JONES<sup>7)</sup> haben in einem Patent ebenfalls die Darstellung und Cyclisierung von  $\beta$ -[*m*-Chlor-anilino]- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-äthylester beschrieben. Durch Umwandlung der Cyangruppe zum Carboxyl und anschließende Decarboxylierung erhielten sie das bekannte 7-Chlor-4-hydroxy-chinolin; demnach war bei der Cyclisierung das 7-Chlor-4-hydroxy-3-cyan-chinolin entstanden.

Auch das von uns synthetisierte Chlor-4-hydroxy-3-cyan-chinolin ergab nach Hydrolyse und Decarboxylierung das 7-Chlor-4-hydroxy-chinolin. Wir bezeichnen daher die in Tab. 3 aufgeführten Chinoline ebenfalls als 7-substituierte 4-Hydroxy-3-cyan-chinoline.

Tab. 3. 4-Hydroxy-3-cyan-chinoline aus  $\beta$ -Arylamino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-äthylestern durch Kondensation

$\alpha$ -cyan-acrylsäure-äthylester	-4-hydroxy-3-cyan-chinolin	% Ausb.	Schmp.
$\beta$ -Anilino-	4-Hydroxy-3-cyan-chinolin	49	301°
$\beta$ -[ <i>m</i> -Anisidino]-	7-Methoxy-	50	333°
$\beta$ - <i>m</i> -Toluidino-	7-Methyl-	31	345° (Zers.)
$\beta$ -[3,5-Dimethyl-anilino]-	5,7-Dimethyl-	31	318°
$\beta$ -[ <i>m</i> -Chlor-anilino]-	7-Chlor-	55	395–400° (Lit. 7): 360–370°)
$\beta$ - <i>m</i> -Nitranilino-	7-Nitro-	23	350° (Zers.)
$\beta$ - <i>p</i> -Nitranilino-	6-Nitro-	42	357°

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**2-Amino-4-phenyl-pyrimidin:** In der Lösung von 1.75 g (10 mMol) *1-Dimethylamino-2-benzoyl-äthylen*<sup>2)</sup> in 25 ccm absol. Äthanol werden unter starkem Rühren bei 80° 1.21 g (0.66 mMol) *Guanidincarbonat* suspendiert. Danach läßt man langsam eine Äthylatlösung von 0.46 g (20 mg-Atom) *Natrium* in 25 ccm absol. Äthanol zutropfen, rührt 2 Stdn. unter Rückfluß, filtriert aus der heißen Lösung das ausgefallene Natriumcarbonat ab und nach Abkühlen aus dem Filtrat das in reiner Form ausgefallene *2-Amino-4-phenyl-pyrimidin*. Ausb. 1.4 g (84%), Schmp. 160°, aus Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 165° (Lit. 8): 165°).

**3-Phenyl-pyrazol:** 1.75 g (10 mMol) *1-Dimethylamino-2-benzoyl-äthylen*<sup>2)</sup> und 1.0 g (20 mMol) *Hydrazinhydrat* (92-proz.) werden 10 Min. zum Sieden erhitzt. Dann wird mit viel heißem Wasser extrahiert und die ausgefallenen Nadeln werden aus der abgekühlten Lösung abgesaugt. Nach Einengen des Filtrats erhält man eine zweite Kristallfraktion. Ausb. 1.3 g (90%), Schmp. 62°, aus Wasser farblose Nadeln, Schmp. 75° (Lit. 9): 79°).

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. **68**, 1256 [1946].

<sup>7)</sup> Amer. Pat. 2504895 [1950], C. A. **44**, 6444 [1950].

<sup>8)</sup> E. BENARY, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2601 [1930].

<sup>9)</sup> K. v. AUWERS und W. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 528 [1925], und zwar S. 538.

*2-Amino-4-methyl-pyrimidin*

a) Zu 50 ccm absol. *Aceton* läßt man unter Rühren und Erhitzen unter Rückfluß langsam 15.0 g (113 mMol) *Bis-dimethylamino-methoxy-methan*<sup>10)</sup> tropfen, erhitzt danach 12 Stdn. unter Rückfluß, gibt 12 g (66 mMol) *Guanidincarbonat* zu, destilliert überschüss. *Aceton* und *Bis-dimethylamino-methoxy-methan* i. Vak. (ca. 14 Torr) bis zu einer Badtemperatur von 130° ab, erhitzt den Rückstand noch 2 Stdn. auf 180° (Badtemperatur) und sublimiert ihn danach i. Vak. direkt aus dem Reaktionsgefäß heraus. Ausb. 3.7 g (30%, bez. auf *Bis-dimethylamino-methoxy-methan*), Schmp. 148–152°, aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 159° (Lit.<sup>8)</sup>: 159–160°).

b) Beim Erhitzen von *1-Dimethylamino-buten-(1)-on-(3)*<sup>2)</sup> mit *Guanidincarbonat* auf 180° sublimiert das *2-Amino-4-methyl-pyrimidin* aus dem Reaktionsgemisch, Schmp. 147–153°, aus Äthanol farblose Nadeln, Schmp. und Misch-Schmp. 158°.

*2-Amino-5.6.7.8-tetrahydro-chinazolin*: Im Handversuch wurde *2-Dimethylaminomethylen-cyclohexanon*<sup>2)</sup> mit *Guanidincarbonat* zum Sieden erhitzt, bis Kristalle sublimierten, Schmp. 212–213° (Lit.<sup>8)</sup>: 206–210°).

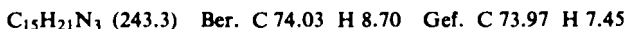
*4.5.6.7-Tetrahydro-indazol*

a) 25 g (250 mMol) *Cyclohexanon* und 14.7 g (100 mMol) *Dimethylformamid-diäthylacetat* werden 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und danach die nicht umgesetzten Anteile i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird 1 Stde. mit 8.5 g *Hydrazinhydrat* (92-proz.) (entspr. 100 mMol *Hydrazin*) unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, danach das entstandene Wasser abdestilliert und der Rückstand nach dem Abkühlen durch Reiben mit einem Glasstab zur Kristallisation gebracht. Ausb. 2.9 g (24%), Schmp. 78°, aus hochsiedendem Petroläther Nadeln, Schmp. 83° (Lit.<sup>11)</sup>: 84°).

b) Nach Aufkochen von *2-Dimethylaminomethylen-cyclohexanon*<sup>2)</sup> mit 92-proz. *Hydrazinhydrat* scheidet sich ein Öl ab, das allmählich kristallisiert. Schmp. 75–81°, aus hochsiedendem Petroläther Nadeln, Schmp. und Misch-Schmp. 83°.

*4.5.6.7-Tetrahydro-β.γ-benzisoxazol*: 1.53 g (10 mMol) *2-Dimethylaminomethylen-cyclohexanon*<sup>2)</sup> und 0.70 g (10 mMol) *Hydroxylamin-hydrochlorid* werden 10 Min. zum Sieden erhitzt, danach wird das Reaktionsprodukt von nicht umgesetztem *Hydroxylamin-hydrochlorid* i. Vak. abdestilliert. Ausb. 0.50 g (41%), Sdp.<sub>11</sub> 80°,  $n_D^{20}$  1.4978 (Lit.<sup>12)</sup>: Sdp.<sub>14</sub> 87 bis 88°).

*2-Dimethylaminomethylen-cyclohexanon-phenylhydrazon*: Nach Erhitzen von *2-Dimethylaminomethylen-cyclohexanon*<sup>2)</sup> mit *Phenylhydrazin* in äthanol. Lösung und nach längerem Stehenlassen scheiden sich allmählich Kristalle vom Schmp. 128° ab.

*N,N-Dimethyl-N'-aryl-formamidine nach I. c.<sup>5)</sup>**Allgemeines*

a) *Dimethylformamid-Phosphoroxchlorid-Addukt*: Zu 18.2 g (250 mMol) dest. *Dimethylformamid* in 50 ccm absol. Benzol läßt man unter Rühren, Feuchtigkeitsausschluß und Eiskühlung 22.8 g (150 mMol) dest. *Phosphoroxchlorid* in 40 ccm Benzol tropfen, rührt 2 Stdn. bei Raumtemp. und läßt die Suspension 48 Stdn. stehen. Hierbei scheidet sich das hellgelbe, ölige *Addukt* unter Nachdunkeln, z. Tl. auch unter Kristallisation ab.

<sup>10)</sup> H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. SIMCHEN, Säureamid-Reaktionen, XLVI, Chem. Ber. 98, 1078 [1965], vorstehend.

<sup>11)</sup> O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 329, 109 [1903], und zwar S. 118.

<sup>12)</sup> K. v. AUWERS, TH. BAHR und E. FRESE, Liebigs Ann. Chem. 441, 54 [1925], und zwar S. 61.

b) *N,N*-Dimethyl-*N'*-aryl-formamide: In einem 2-*l*-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler) wird das Anilin-Derivat in Benzol gelöst. Unter Sieden und kräftigem Rühren läßt man die ber. Menge Dimethylformamid-Phosphoroxchlorid-Addukt zutropfen (1 Tropfen/Sekunde), kühlt nach 2 Stdn. auf Raumtemp. ab und neutralisiert durch Zugabe von 2n NaOH unter Eis/Kochsalz-Kühlung, kräftigem Rühren und Einwerfen von Eis in das Reaktionsgefäß. Die Benzolschicht wird abgetrennt, die wäbr. Schicht 3 mal mit Benzol ausgeschüttelt, die vereinigten Benzol-Lösungen werden über Natriumsulfat getrocknet, das Benzol wird abdestilliert — zuletzt i. Wasserstrahl-Vak. — und danach das Amidin i. Vak. bei möglichst niedriger Temperatur.

*N,N*-Dimethyl-*N'*-*m*-tolyl-formamidin: Aus 12.9 g (120 mMol) *m*-Toluidin in 50 ccm Benzol nach zweimaliger Destillation Ausb. 17.5 g (86%), Sdp.<sub>12</sub> 141°,  $n_D^{20}$  1.5822.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (162.2) Ber. C 74.03 H 8.70 N 17.28 Gef. C 74.10 H 8.40 N 17.04

*N,N*-Dimethyl-*N'*-[3.5-dimethyl-phenyl]-formamidin: Aus 14.5 g (120 mMol) 3.5-Dimethylanilin in 50 ccm Benzol Ausb. 13.0 g (58%), Sdp.<sub>0.23</sub> 114°,  $n_D^{20}$  1.5630.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (176.2) Ber. C 74.95 H 9.15 Gef. C 75.19 H 9.07

*N,N*-Dimethyl-*N'*-[*m*-chlor-phenyl]-formamidin: Aus 15.4 g (120 mMol) *m*-Chlor-anilin in 50 ccm Benzol Ausb. 17.6 g (78%), Sdp.<sub>12</sub> 154—155°,  $n_D^{20}$  1.6062.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub> (182.5) Ber. C 59.20 H 6.03 N 15.34 Gef. C 58.59 H 6.15 N 15.58

*N,N*-Dimethyl-*N'*-[*m*-nitro-phenyl]-formamidin: Aus 16.5 g (120 mMol) *m*-Nitranilin in 50 ccm Benzol Ausb. 19.3 g (80%), Sdp.<sub>12</sub> 198—200°,  $n_D^{20}$  1.6245. Durch Kühlen mit Trocken- eis/Äthanol erstarrt die Flüssigkeit zu Kristallen vom Schmp. 49°.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (193.2) Ber. C 55.95 H 5.74 N 21.76 Gef. C 55.51 H 6.02 N 21.38

#### $\beta$ -Arylamino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-äthylester

Allgemeines: Die Reaktionskomponenten werden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach mehrstdg. Stehenlassen fallen die Reaktionsprodukte in sehr reiner Form an.

$\beta$ -Anilino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-äthylester: Aus 14.8 g (100 mMol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin<sup>10)</sup> und 11.3 g (100 mMol) Cyanessigsäure-äthylester in 50 ccm Äthanol nach 1 stdg. Reaktion Ausb. 16.1 g (75%), Schmp. 108° (aus Äthanol).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (216.2) Ber. C 66.66 H 5.59 N 12.95 Gef. C 67.04 H 5.55 N 13.13

$\beta$ -[*m*-Anisidino]- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-äthylester: Aus 17.8 g (100 mMol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-[*m*-methoxy-phenyl]-formamidin<sup>2)</sup> und 11.3 g (100 mMol) Cyanessigsäure-äthylester in 50 ccm Äthanol nach 1 stdg. Reaktion Ausb. 16.0 g (65%), Schmp. 98°.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (246.3) Ber. C 63.40 H 5.73 N 11.38 Gef. C 63.45 H 5.70 N 11.35

$\beta$ -*m*-Toluidino- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-äthylester: Aus 16.2 g (100 mMol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-*m*-tolyl-formamidin und 11.3 g (100 mMol) Cyanessigsäure-äthylester in 50 ccm Äthanol nach 1 stdg. Reaktion Ausb. 14.0 g (61%), Schmp. 112°.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (230.3) Ber. C 67.81 H 6.13 N 12.18 Gef. C 67.97 H 6.12 N 12.52

$\beta$ -[3.5-Dimethyl-anilino]- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-äthylester: Aus 17.6 g (100 mMol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-[3.5-dimethyl-phenyl]-formamidin und 11.3 g (100 mMol) Cyanessigsäure-äthylester in 50 ccm Äthanol fallen nach 2stdg. Reaktion, Einengen des Reaktionsgemisches auf die Hälfte und mehrtägigem Stehenlassen große breite, blaßgelbe Nadeln aus. Ausb. 10.0 g (42%), Schmp. 154°.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (244.3) Ber. C 68.83 H 6.60 N 11.48 Gef. C 68.56 H 6.36 N 11.52

$\beta$ -[*m*-Chlor-anilino]- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-äthylester: Aus 18.2 g (100 mMol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-[*m*-chlor-phenyl]-formamidin und 11.3 g (100 mMol) Cyanessigsäure-äthylester in 50 ccm Äthanol nach 1 stdg. Reaktion Ausb. 15.0 g (60%), Schmp. 124° (Lit.<sup>7)</sup>: 126—128°).

*β-m-Nitranilino-α-cyan-acrylsäure-äthylester*: Aus 19.3 g (100 mMol) *N,N-Dimethyl-N'-(m-nitro-phenyl)-formamidin* und 11.3 g (100 mMol) *Cyanessigsäure-äthylester* in 50 ccm Äthanol nach 1 stdg. Reaktion Ausb. 15.8 g (61%), Schmp. 168°.

$C_{12}H_{11}N_3O_4$  (261.2) Ber. C 55.17 H 4.21 N 16.09 Gef. C 55.35 H 4.40 N 15.73

*β-p-Nitranilino-α-cyan-acrylsäure-äthylester*: Aus 19.3 g (100 mMol) *N,N-Dimethyl-N'-(p-nitro-phenyl)-formamidin* und 11.3 g (100 mMol) *Cyanessigsäure-äthylester* in 50 ccm Äthanol nach 3 stdg. Reaktion Ausb. 22.0 g (84%), Schmp. 227°.

$C_{12}H_{11}N_3O_4$  (261.2) Ber. C 55.17 H 4.21 N 16.09 Gef. C 55.31 H 4.61 N 15.93

#### 4-Hydroxy-3-cyan-chinoline

*Allgemeines*: 2.0 g *β-Arylamino-α-cyan-acrylsäure-äthylester* werden in 50 ccm Diphenyläther 45 Min. unter Rückfluß erhitzt (255°). Nach Abkühlenlassen auf 80° werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und mit wenig Äthanol gewaschen.

Das Chinolin-Derivat wird in Äthanol aufgeköcht — um evtl. anhaftende Ausgangsverbindung abzutrennen —, abfiltriert und in wenig Dimethylformamid gelöst. Nach Behandeln mit Aktivkohle gibt man Äthanol oder Wasser in der Hitze bis zur beginnenden Trübung zu, läßt abkühlen und filtriert die ausgefallenen Kristalle ab. Tab. 4 enthält die dargestellten Chinoline.

Tab. 4. Dargestellte 4-Hydroxy-3-cyan-chinoline

-4-hydroxy-3-cyan-chinolin	% Ausb. (g)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C	H	N
4-Hydroxy-3-cyan-chinolin	49 (0.78)	$C_{10}H_6N_2O$ (170.2)	Ber. 70.56 Gef. 69.86	3.53 3.82	16.48 16.49
7-Methoxy-	50 (0.81)	$C_{11}H_8N_2O_2$ (200.2)	Ber. 66.00 Gef. 66.12	4.03 4.23	14.00 14.04
7-Methyl-	31 (0.49)	$C_{11}H_8N_2O$ (184.2)	Ber. 71.73 Gef. 71.58	4.38 4.45	15.22 15.02
5,7-Dimethyl-	31 (0.50)	$C_{12}H_{10}N_2O$ (198.2)	Ber. 72.71 Gef. 72.27	5.09 5.43	14.13 14.16
7-Chlor-	55 (0.89)	$C_{10}H_5ClN_2O$ (204.5)	Ber. 58.73 Gef. 58.53	2.45 2.82	13.69 13.42
7-Nitro-	23 (0.38)	$C_{10}H_5N_3O_3$ (215.2)	Ber. 55.80 Gef. 55.64	2.32 2.01	19.55 19.39
6-Nitro-	42 (0.69)	$C_{10}H_5N_3O_3$ (215.2)	Ber. 55.80 Gef. 55.53	2.32 2.44	19.55 19.29

*7-Chlor-4-hydroxy-3-carboxy-chinolin nach l. c.<sup>7)</sup>*: ca. 0.2 g *7-Chlor-4-hydroxy-3-cyan-chinolin* werden 1 Stde. mit 36 g 60-proz. *Schwefelsäure* unter Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und mit verd. Natronlauge gelöst. Die Lösung wird nach Behandeln mit Aktivkohle mit Schwefelsäure angesäuert, die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt. Schmp. 272°, Lit.<sup>7)</sup>: Schmp. 270—272°.

*7-Chlor-4-hydroxy-chinolin*: Die vorstehende Verbindung wird in einer Abdampfschale ca. 20 Min. auf 275—285° erhitzt, das entstandene Produkt in Äther gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Verbindung 273—277°, Lit.<sup>7)</sup>: 276—279°.