

# Darstellung und Reaktivität von Chlornitro-7-methyl-chinolinen

VON GERHARD BUCHMANN UND REINHARD NIESS

Mit 6 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

2-Chlor-8-nitro-7-methylchinolin wurde bei der Einwirkung von anorganischen Säurechloriden auf 8-Nitro-7-methylchinolin-N-oxyd dargestellt. Die Nitrierung von 4-Chlor-7-methylchinolin ergab 4-Chlor-6-nitro-7-methyl-chinolin.

Das Reaktionsvermögen der Halogenatome im 2-Chlor-8-nitro-7-methylchinolin- und im 4-Chlor-6-nitro-7-methylchinolinmolekül wurde bei der Darstellung von Alkoxy- und Alkylmercaptoverbindungen, sowie bei Aminierungsreaktionen mit den Chlornitro-7-methylchinolinen überprüft.

## 1. Frühere Arbeiten zur Darstellung von Chlornitro-methylchinolinen

Chlornitro-chinoline sind wegen ihrer aktiven Halogenatome interessante Ausgangsstoffe der heterocyclischen Chemie, da sie zur Darstellung von Oxy- und Thioäthern Verwendung finden können.

Der älteste Weg ihrer Darstellung besteht im Ringschluß von Acetessigsäuremethylester mit Anilin zum 4-Hydroxy-chinaldin<sup>1)</sup>, das mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid in die entsprechende 4-Chlorverbindung überführt und durch anschließende Nitrierung zum Chlornitrochinaldin umgesetzt wird.

Aus Halogen-nitro-anilinen sind Chlornitro-methylchinoline durch Ringschluß nach SKRAUP direkt gewinnbar<sup>2)</sup>. Jedoch kann diese Reaktion nur schwierig gelenkt werden, und deshalb liegen die Ausbeuten sehr niedrig.

Die Nitrierung von Chlor-chinolinen<sup>3)</sup>, die durch Ringschluß nach SKRAUP<sup>4)</sup> oder durch Chlorierung der Chinolin-N-oxyde dargestellt werden<sup>5)</sup>, ergibt ein nur durch langwierige Umkristallisationsmethoden

<sup>1)</sup> M. CONRAD u. L. LIMPACH, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1965 (1888).

<sup>2)</sup> W. E. BLANKENSTEIN u. J. D. CAPPS, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3211 (1954).

<sup>3)</sup> B. E. HALCROW u. W. O. KERMAK, J. chem. Soc. 1945, 415.

<sup>4)</sup> J. D. CAPPS, J. Amer. chem. Soc. **69**, 176 (1947).

<sup>5)</sup> A. G. RENFREW, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1433 (1946).

schwer zu trennendes Isomerengemisch. Der Isomerenanteil ist hierbei abhängig von der Lage der Methylgruppe im Chinolinringssystem und von den angewandten Reaktionsbedingungen.

Ein anderer Weg zur Gewinnung von Chlormethylchinolinen bzw. Chlornitro-methyl-chinolinen führt über die Dimethylchinolone<sup>6)7)</sup>.

Ein Vergleich der voranstehenden Methoden zeigt, daß durch eine verschiedene Reihenfolge der Reaktionsstufen die Substituenten zu bestimmten C-Atomen des Chinolinringssystems gelenkt werden können. Das Halogenatom befindet sich zumeist im Pyridinring am C<sub>2</sub>- oder C<sub>4</sub>-Atom, während die 3-Stellung weniger aktiviert ist.

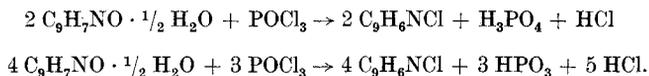
Bei der Nitrierung ist die Lage der Methylgruppe, im Vergleich zu derjenigen des Halogenatoms, für die Dirigierung der Substituenten von Bedeutung. Die am C<sub>2</sub>-Atom befindliche Methylgruppe und das tert. Stickstoffatom des Chinaldins dirigieren die eintretende Nitrogruppe vorwiegend in 5- und 8-Stellung und nur wenig in 6-Stellung<sup>8)</sup>.

Die über das Chinolon dargestellten Chlor-nitro-methylchinoline enthalten das Halogenatom am C<sub>2</sub>. Die direkte synthetische Methode nach SKRAUP führt zu Verbindungen, in denen das Halogenatom und die Nitrogruppe im Benzolring des Chinolinmoleküls vorliegen.

Bei der Chlorierung der Chinolin-N-oxyde werden Gemische von 2- und 4-Chlorchinolinen gewonnen.

## 2. Neuere Erkenntnisse zur Darstellung von Chlornitro-7-methylchinolinen

Die von MEISENHEIMER<sup>9)</sup> entdeckte Umsetzung von Chinolin-N-oxyden mit anorganischen Säurechloriden zu Chlorchinolinen unter gleichzeitiger Eliminierung des Sauerstoffatoms verläuft nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Bei der Reaktion von 8-Nitro-7-methyl-chinolin-N-oxyd mit anorganischen Säurechloriden hat es sich als zweckmäßig erwiesen, umkristallisiertes Aminoxyd zu verwenden, da hierdurch störende Verharzungen während der Chlorierung fast völlig vermieden werden.

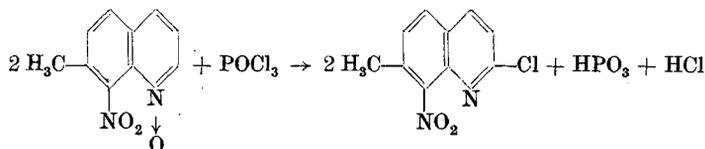
<sup>6)</sup> W. H. PERKIN u. R. ROBINSON, J. chem. Soc. **103**, 1977 (1913).

<sup>7)</sup> H. D. DE ARCE, J. L. GREENE u. J. D. CAPPS, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4069 (1950).

<sup>8)</sup> H. DECKER u. P. REMFRY, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2773 (1905).

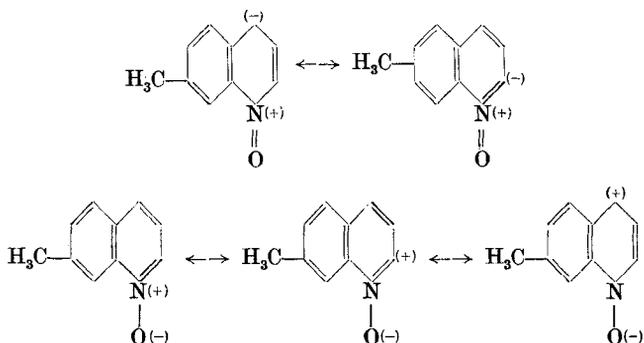
<sup>9)</sup> J. MEISENHEIMER, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1848 (1926).

Wird 8-Nitro-7-methyl-chinolin-N-oxyd mit Phosphoroxychlorid umgesetzt, so entsteht 2-Chlor-8-nitro-7-methylchinolin;



Diese erhaltene Verbindung ist identisch mit derjenigen von CAPPS<sup>10)</sup> bei der Nitrierung von 2-Chlor-7-methyl-chinolin und mit derjenigen aus 1,7-Dimethyl-8-nitro-chinolon bei der Chlorierung erhaltenen Substanz. Das nach RENFREW<sup>5)</sup> aus 7-Methyl-chinolin-N-oxyd mit Sulfurylchlorid dargestellte 4-Chlor-7-methyl-chinolin wurde nitriert. Die Nitrierung bei niedriger Reaktionstemperatur führte zu einem Mononitroprodukt, aus dem durch fraktionierte Kristallisation zwei isomere Nitroverbindungen, sowie ein auf diesem Wege nicht zu trennendes Gemisch, erhalten wurde.

Aus der Aminoxydgruppierung ergeben sich für die Elektronenverteilung im 7-Methyl-chinolin-N-oxymolekül folgende mesomeren Grenzstrukturen:



Bei der Einwirkung von anorganischen Säurechloriden auf 7-Methyl-chinolin-N-oxyd wird in nahezu quantitativer Ausbeute das 2- und 4-Chlor-7-methyl-chinolin gebildet<sup>5)</sup>. Die am C<sub>8</sub> vorhandene Nitrogruppe im 8-Nitro-7-methyl-chinolinmolekül ist für die Umsetzung mit anorganischen Säurechloriden von Bedeutung. Wegen ihrer stark elektronenziehenden Wirkung kann eine Schwächung der Stickstoff-Sauerstoffbindung im Aminoxyd hervorgerufen werden. Somit kann die Eliminierung des Sauerstoffatoms gegenüber der gleichzeitig verlaufenden Chlorierungsreaktion als die primäre Stufe betrachtet werden.

<sup>10)</sup> J. D. CAPPS, J. Amer. chem. Soc. **69**, 179 (1947).

Die unterschiedliche Reaktivität von Phosphoroxychlorid und Sulfurylchlorid gegenüber 7-Methyl-chinolin-N-oxyd zeigt sich an dem Isomerenverhältnis 2-Chlor-:4-Chlorderivat gleich 1:1 im ersteren und durch das Verhältnis 1:3 im letzteren Falle<sup>5)</sup>. Dieser unterschiedliche Effekt der Agenzien wird durch die am C<sub>8</sub>-Atom des 7-Methyl-chinolinmoleküls eingeführte Nitrogruppe verstärkt, so daß bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid kein Gemisch, sondern nur das 2-Chlor-8-nitro-7-methylchinolin erhalten wird.

Die Nitrierung von 4-Chlor-7-methyl-chinolin führt zu einem Gemisch von isomeren Mononitroderivaten. Im Chinolinringsystem sind die C<sub>5</sub>- und die C<sub>8</sub>-Stellung bei der Nitrierung besonders leicht substituierbar; aus 7-Methyl-chinolin entsteht neben geringen Mengen der 5- und 6-Nitro-Verbindung in überwiegender Menge das 8-Nitro-7-methyl-chinolin.

Es wird der Einfluß des Halogenatoms am C<sub>4</sub> bei der Nitrierung des 4-Chlor-7-methyl-chinolins überprüft. Hierbei zeigt sich, daß das Halogenatom den elektrophilen Substituenteneffekt hervorruft, sich jedoch die Isomerenanteile der Nitroverbindungen verändern. Die vorwiegend am C<sub>8</sub> erfolgende Substitution verringert sich; es entsteht mehr 4-Chlor-6-nitro-7-methyl-chinolin.

Die Lage der eingeführten Substituenten in den dargestellten Chlor-nitro-7-methyl-chinolinen wird infrarotspektroskopisch festgelegt.

### 3. Festlegung der Konstitution von Chlornitro-7-methylchinolinen durch IR-Spektren

Die bei der Umsetzung von 8-Nitro-7-methyl-chinolin-N-oxyd mit Phosphoroxychlorid und bei der Nitrierung von 4-Chlor-7-methyl-chinolin in schwefelsaurer Lösung mit rauchender Salpetersäure erhaltenen Verbindungen werden infrarotspektroskopisch untersucht.

Die fragliche Substitution durch das Chloratom am C<sub>2</sub> oder am C<sub>4</sub> im Pyridinring des 8-Nitro-7-methyl-chinolinmoleküls kann dem aufgenommenen IR-Spektrum (Abb. 1 und 2) nicht eindeutig entnommen werden. In jedem der beiden möglichen Fälle liegt 1,2,3,4-Tetrasubstitution vor, die nach DANNEBERG<sup>11)</sup> durch eine Bande bei 800 cm<sup>-1</sup> charakterisiert wird.

Da sich die Frequenz 783 cm<sup>-1</sup> in sämtlichen drei Spektren wiederholt und diese in den für die aromatische C-Cl-Bindung von BRÜGEL<sup>12)</sup>

<sup>11)</sup> DANNEBERG, Z. Naturf. **86**, 269 (1953) refer. in L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chem. Konstitution S. 64, Darmstadt 1955.

<sup>12)</sup> W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie S. 243, Darmstadt 1957.

angeführten Bereich liegt, wird diese Bande als Charakteristikum für das an das Kohlenstoffatom gebundene Halogen betrachtet.

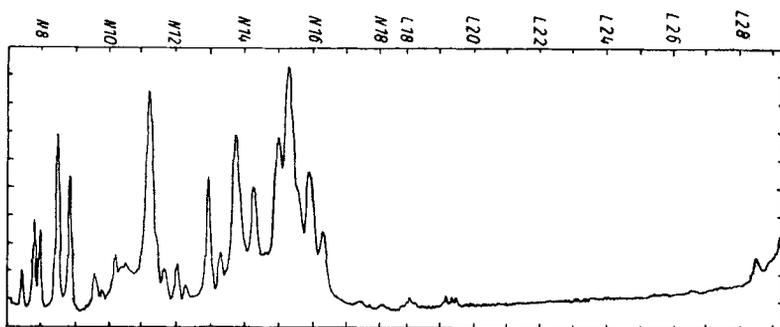


Abb. 1. 700—3000  $\text{cm}^{-1}$

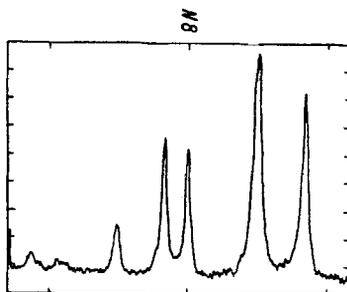


Abb. 2. 700—900  $\text{cm}^{-1}$

Abb. 1 und 2. IR-Spektrum des 2-Chlor-8-nitro-7-methyl-chinolins (KBr-Preßling)

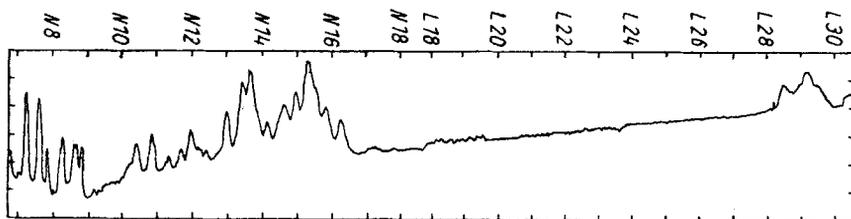


Abb. 3. 700—3000  $\text{cm}^{-1}$

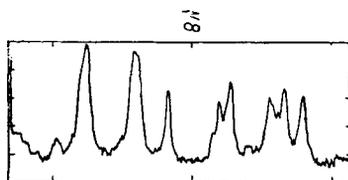


Abb. 4. 700—900  $\text{cm}^{-1}$

Abb. 3 und 4. IR-Spektrum des 4-Chlor-6-nitro-7-methyl-chinolins (KBr-Preßling)

Bei der Nitrierung von 4-Chlor-7-methyl-chinolin entstehen zwei isomere 4-Chlor-x-nitro-7-methyl-chinoline. Hiervon werden die IR-Spektren aufgenommen (Abb. 4 bis 6). Vergleicht man die Intensitäten bei  $820\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 3 u. 4) und  $815\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5 u. 6), so ergeben sich Unterschiede, die im Falle der Abb. 5 u. 6 auf 4-Chlor-8-nitro-7-methyl-chinolin hinweisen.

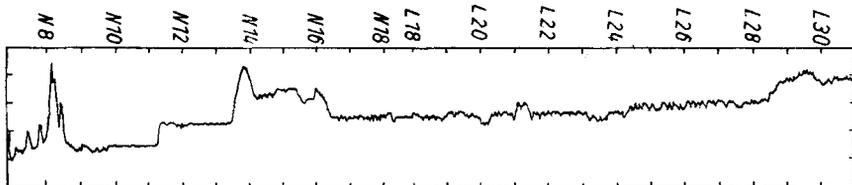
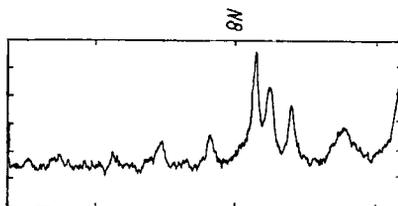
Abb. 5. 700—3000  $\text{cm}^{-1}$ Abb. 6. 700—900  $\text{cm}^{-1}$ 

Abb. 5 und 6. IR-Spektrum des 4-Chlor-8-nitro-7-methyl-chinolins (KBr-Preßling)

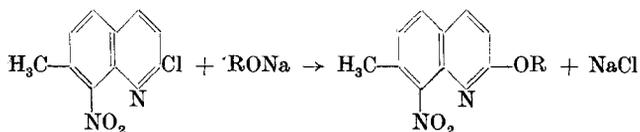
Demgegenüber zeigt das Spektrum in Abb. 3 u. 4 erhöhte Intensität bei  $868/80\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zur Bande  $878\text{ cm}^{-1}$  des Spektrums in der Abb. 5 u. 6. Die letzteren Wellenzahlen sind charakteristisch für 1,2,4,5-Tetrasubstitution; somit liegt vorwiegend die Nitrogruppe am  $\text{C}_6$  vor. Die letzten beiden Substanzen vgl. (Abb. 4 bis 6) bestehen also nicht aus einheitlicher Nitroverbindung, sondern 4-Chlor-6-nitro-7-methyl-chinolin (Abb. 3 u. 4) ist vermischt mit geringen Anteilen des 8-Nitro-derivates, demgegenüber enthält 4-Chlor-8-nitro-7-methylchinolin (Abb. 5 u. 6) noch geringe Mengen des 6-Nitro-derivates.

#### 4. Reaktivität des Halogenatoms in Chlornitro-7-methylchinolinen

Die dargestellten Chlor-nitro-7-methyl-chinoline werden zu Alkoxy-Alkylmerkapto- und zu Aminoderivaten umgesetzt.

Die Alkoxyverbindungen werden bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf 2-Chlor-8-nitro-7-methyl-chinolin und auf 4-Chlor-6-

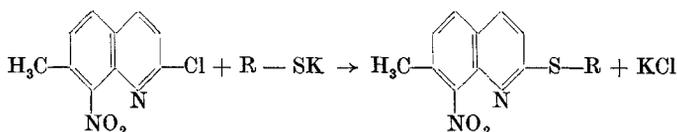
nitro-7-methyl-chinolin im entsprechenden Alkohol als Lösungsmittel in der Siedehitze erhalten.



Die Ausbeuten an 2-Alkoxy-verbindungen liegen etwas höher als diejenigen der entsprechenden 4-Alkoxyderivate. Bei der Darstellung der Alkoxyverbindungen wird eine nicht unterschiedliche Reaktivität innerhalb der aliphatischen homologen Reihe beobachtet. Bei Versuchen, die Phenyläther über die Phenolate in Dioxan als Lösungsmittel darzustellen, wird nur das 2-Phenoxy-derivat erhalten.

Da ein 4-Chlor-6-nitro-7-methylchinolin-molekül mit Natriumphenolat unter analogen Bedingungen keine Umsetzung erzielt werden kann, liegt somit im Vergleich zum C<sub>4</sub> am C<sub>2</sub> eine höhere Reaktivität des Halogenatoms vor.

Die Thioäther des 7-Methyl-chinolins werden bei der Einwirkung von Kaliummercaptiden auf 2-Chlor-8-nitro-7-methylchinolin und auf 4-Chlor-6-nitro-7-methyl-chinolin in alkoholischer Lösung erhalten.



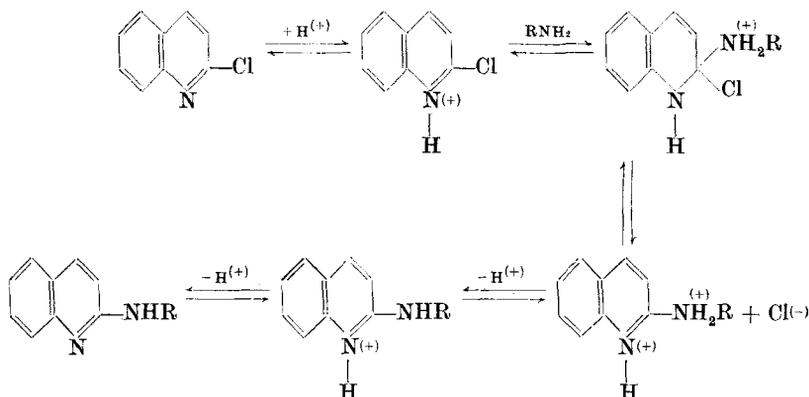
Nach vollständiger Lösung des Chlor-nitro-chinolins im Alkohol und beim Erhitzen unter Rückfluß beginnt die Reaktion unter Abscheidung von Kaliumchlorid; in einer halben Stunde wird bereits vollständige Umsetzung erzielt. Die Mercaptide sind folglich gegenüber Chlornitro-7-methyl-chinolinen reaktiver als die Alkoholate, da diese doppelte Reaktionszeit benötigen.

Die Reaktivität des Halogenatoms im 2-Chlor-8-nitro-7-methyl-chinolin- und im 4-Chlor-6-nitro-7-methyl-chinolinmolekül gegenüber Piperidin, Dimethylamin und gegenüber Diäthylamin wird untersucht.

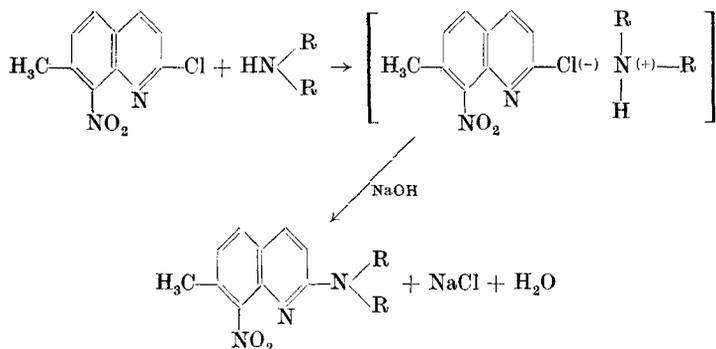
Die Umsetzungen mit Piperidin verlaufen mit 2-Chlor-8-nitro-7-methyl-chinolin und auch mit 4-Chlor-6-nitro-7-methyl-chinolin unter Abspaltung von Chlorwasserstoff; die Piperidinoderivate werden in guten Ausbeuten erhalten.

Bei den Reaktionen mit sekundären aliphatischen Aminen wird wäßrige Natriumhydroxydlösung zur Beschleunigung der Umsetzung zugesetzt. Dimethylamin reagiert mit 2-Chlor-8-nitro-7-methyl-chinolin

bereits bei Raumtemperatur unter Schütteln bzw. unter intensivem Rühren. Bei der Umsetzung mit Diäthylamin mußte die Reaktionsmischung zusätzlich mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt werden. Diese hier erforderlichen Bedingungen stehen im Gegensatz zu dem von BANKS<sup>13)</sup> für die Umsetzung von Chlorchinolinen mit Aminen angeführten säurekatalysierten Reaktionsverlauf:



BANKS gibt maximale Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten bei 0,01 bis 1,0 Säureäquivalent an. Versuche unter entsprechenden Bedingungen ergaben bei Chlor-nitro-7-methylchinolinen keine Umsetzung. Der wirksame basische Katalysator weist darauf hin, daß bei Chlor-nitro-7-methylchinolinen wegen noch vorhandener Nitrogruppe ein anderer Reaktionsmechanismus vorliegt. Die erforderliche Gegenwart von Natriumhydroxyd bei den voranstehenden Aminierungsreaktionen rechtfertigt die Annahme, daß derselbe Mechanismus wie bei der Aminierung von Alkylhalogeniden zutrifft<sup>14)</sup>. Auf Chlor-nitro-7-methylchinoline übertragen, besteht folgende Reaktionsgleichung:



<sup>13)</sup> C. K. BANKS, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1127 (1944).

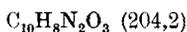
<sup>14)</sup> HOUBEN-WEYL, Methoden d. org. Chem. 11/1, S. 24, Stuttgart.

Das bei den Aminierungsreaktionen beobachtete reaktive Verhalten der Halogenatome in Chlor-nitro-7-methyl-chinolin stimmt mit den Feststellungen von ROWLETT und LUTZ<sup>15)</sup> sowie mit denjenigen von BERGSTROM<sup>16)</sup> überein. Es wird festgestellt, daß bei 2- und 4-Chlor-chinolin das Chloratom am C<sub>2</sub> reaktiver ist; auch eine geringe Aktivität des Halogenatoms am C<sub>4</sub> gegenüber Ammoniak und gegenüber Aminen wird bestätigt.

## 5. Beschreibung der Versuche<sup>17)</sup>

### 5.1 8-Nitro-7-methyl-chinolin-N-oxyl

9,4 g (0,05 Mol) 8-Nitro-7-methyl-chinolin wurden in 175 ml Eisessig gelöst und 12,5 ml Perhydrol (30proz.) hinzugefügt. Unter Rühren wurde auf 70° erwärmt, nach vier Stunden wurden weitere 7,5 ml Perhydrol zugesetzt und weitere 5 Stunden bei 70° umgesetzt. Anschließend wurde ein Teil der Essigsäure im Vakuum abdestilliert, bis das Aminoxyd auszukristallisieren begann. Durch Hinzufügen von Wasser zur Reaktionslösung wurde die Fällung vervollständigt. Rohausbeute: 8,1 g, Fp. 204° orangefarbene Nadeln (Eg), Fp. 245°. Ausbeute: 7,1 g (69,6% d. Th.).



ber.: C 58,82; H 3,94; N 13,72;

gef.: C 59,01; H 3,99; N 13,88.

### 5.2 2-Chlor-8-nitro-7-methyl-chinolin

2,0 g (0,01 Mol) 8-Nitro-7-methyl-chinolin-N-oxyl wurden in 8 ml Phosphoroxychlorid gelöst und anschließend zwei Stunden bei Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmischung unter intensivem Rühren auf etwa 50 g Eis gegeben und zur völligen Abscheidung des Reaktionsproduktes mehrere Stunden stehen gelassen. Es wurde abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Nadeln; Fp: 133–134°. Ausbeute: 0,9 g (40% d. Th.). Nach Neutralisation des Filtrates wurde 1 g nicht chloriertes 8-Nitro-7-methyl-chinolin zurückgewonnen.



ber.: N 12,58; gef.: 12,61.

### 5.3 4-Chlor-6-nitro-7-methyl-chinolin

17,8 g (0,1 Mol) 4-Chlor-7-methyl-chinolin wurden in der Kälte in 60 ml konz. Schwefelsäure gelöst und durch Eintropfen von 25 ml rauchender Salpetersäure (d 1,5) bei 0–5° nitriert. Anschließend wurde auf 50° erwärmt und bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen. Das Nitriergemisch wurde auf Eis gegeben. Das Nitroprodukt fiel als farblose, amorphe Substanz aus. Farblose Nadeln (Meth.); Fp. 147–148°, Ausbeute: 10,6 g (47,6% d. Th.).

<sup>15)</sup> R. J. ROWLETT u. R. N. LUTZ, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1288 (1946).

<sup>16)</sup> F. W. BERGSTROM, Chem. Rev. **35**, 80 (1944).

<sup>17)</sup> Als Abkürzungen wurden verwendet: A = Aethanol, Eg = Eisessig, Meth. = Methanol, Prop. = Propanol.

Tabelle 1  
2-Alkoxy-8-nitro-7-methyl-chinoline und 4-Alkoxy-6-nitro-7-methyl-chinoline

Substituent . . . . .	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O-	4-CH <sub>3</sub> O-	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O-
Summenformel . . . . .	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Molekulargewicht . . . . .	232,2	246,2	218,2	232,2	246,2
Fp. . . . .	97—8°	66°	148°	142—3°	99—100°
Kristallform . . . . .	Nadeln (A)	Blättchen (Prop.)	Nadeln (Meth.)	Nadeln (A)	Blättchen (Prop.)
Ausbeute g . . . . .	1,05	1,06	0,97	1,04	1,02
% d. Th. . . . .	90,5	86,1	89,0	89,6	82,8
% N ber. . . . .	12,06	11,37	12,84	12,06	11,37
% N gef. . . . .	11,97	11,31	13,07	12,09	11,32

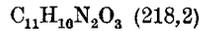
Aus der Mutterlauge wurden 1,2 g (5,4% d. Th.) 4-Chlor-8-nitro-7-methyl-chinolin, Fp. 165—67° (Meth.) und 4,1 g eines nicht durch Umkristallisation zu trennenden Gemisches erhalten.



ber.: N 12,58; gef.: 12,58.

#### 5.4 2-Methoxy-8-nitro-7-methyl-chinolin

15 ml Methanol wurden mit 0,25 g (0,01 Mol) metallischem Natrium zum Alkoholat umgesetzt. Zu dieser Lösung wurden 1,1 g (0,005 Mol) 2-Chlor-8-nitro-7-methyl-chinolin gegeben, anschließend wurde die Reaktionslösung eine Stunde unter Rückfluß erhitzt, wobei Natriumchlorid ausfiel. Das Natriumchlorid wurde abfiltriert; beim Abkühlen des Filtrates kristallisierte der Äther aus. Ausbeute: 1,0 g (91,7% d. Th.) farblose Nadeln (Meth.), Fp. 107—108 °C.



ber.: N 12,84; gef.: 12,56.

Weitere 2-Alkoxy-8-nitro-7-methylchinoline und 4-Alkoxy-6-nitro-7-methyl-chinoline wurden analog der Vorschrift 5.4 dargestellt (s. Tab. 1).

Die 2-Alkoxy-8-nitro-7-methyl-chinoline, insbesondere die Äthoxy- und Propoxyverbindung, färben sich bei Lichteinwirkung schnell grün.

#### 5.5 2-Phenoxy-8-nitro-7-methyl-chinolin

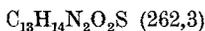
0,47 g (0,005 Mol) Phenol und 0,3 g (0,005 Mol) Kaliumhydroxyd wurden in 15 ml 1,4-Dioxan gelöst. Danach wurden 1,1 g (0,005 Mol) 2-Chlor-8-nitro-7-methyl-chinolin hinzugegeben und zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das ausgeschiedene Kaliumchlorid wurde abgesaugt und das Filtrat auf das halbe Volumen eingeeengt. Beim Hinzufügen des gleichen Volumens Wasser fiel der Äther aus. Farblose Nadeln (A), Fp. 171—3°. Ausbeute: 1,2 g (85,6% d. Th.).



ber.: N 10,0; gef.: 10,22.

**5.6 2-n-Propylmerkapto-8-nitro-7-methyl-chinolin**

0,7 g (0,01 Mol) n-Propylmercaptan wurden in 20 ml Äthanol gelöst, und 0,6 g (0,01 Mol) Kaliumhydroxyd wurden hinzugefügt. Nach vollständiger Lösung des Kaliumhydroxyds wurden 1,1 g (0,005 Mol) 2-Chlor-8-nitro-7-methyl-chinolin hinzugegeben und eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt; das ausgeschiedene Kaliumchlorid wurde abfiltriert. Beim Abkühlen kristallisierte der Thioäther in langen farblosen Nadeln aus, Fp. (A) 85°, Ausbeute: 1,1 g (83,9% d. Th.).



ber.: N 10,68; gef.: 10,66.

Weitere 8- und 6-Nitro-7-methyl-chinolin-thioäther wurden gemäß 5.6 dargestellt (s. Tabelle 2).

**5.7 2-Piperidino-8-nitro-7-methyl-chinolin**

1,1 g (0,005 Mol) 2-Chlor-8-nitro-7-methyl-chinolin wurden in 5 ml Piperidin gelöst. Eine halbe Stunde wurde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach Erkalten der Reaktionslösung mit Wasser versetzt und das auskristallisierte Umsetzungsprodukt abgesaugt. Es wurde in 20 ml 2 n-Natronlauge suspendiert, kurz erwärmt und abgetrennt; anschließend wurde mit Wasser nachgewaschen. Gelbe Nadeln (A), Fp. 108°; Ausbeute: 1,1 g (81,1% d. Th.).



ber.: N 15,49; gef.: 15,46.

**5.8 4-Piperidino-6-nitro-7-methyl-chinolin**

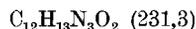
1,1 g (0,005 Mol) 4-Chlor-6-nitro-7-methyl-chinolin wurden nach 5.7 umgesetzt. Orangefarbene Kristalle (A); Fp. 127–128°, Ausbeute: 1,0 g (74,1% d. Th.).



ber.: N 15,49; gef.: 15,49.

**5.9 2-Dimethylamino-8-nitro-7-methyl-chinolin**

1,1 g (0,005 Mol) 2-Chlor-8-nitro-7-methyl-chinolin wurden in 15 ml 1,4-Dioxan gelöst. Die Lösung wurde mit 4 ml (etwa 0,7 g) Dimethylamin versetzt, und 2 ml 25proz. Natronlauge wurden hinzugefügt. Nach einstündigem Schütteln der Reaktionsmischung wurde mit Wasser versetzt und das ausgefällte Reaktionsprodukt abgesaugt. Aufarbeitung des Rohproduktes wie unter 5.7; gelbe Nadeln (Meth.); Fp. 159°, Ausbeute: 1,05 g (90,8 % d. Th.).



ber.: N 18,17; gef.: 18,09.

**5.10 2-Diäthylamino-8-nitro-7-methyl-chinolin**

1,1 g (0,005 Mol) 2-Chlor-8-nitro-7-methyl-chinolin wurden in 15 ml 1,4-Dioxan gelöst, 4 ml Diäthylamin und 2 ml 25proz. Natronlauge hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde drei Stunden geschüttelt und anschließend drei Stunden unter Rückfluß zum Sieden

Tabelle 2  
 8-Nitro-7-methyl-chinolin-thioäther

Substituent . . . . .	2-CH <sub>3</sub> S-	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S-	2-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	2-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S-	2-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S-
Summenformel . . . . .	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
Molekulargewicht . . . . .	234,3	248,3	262,4	276,4	290,4
Fp. °C . . . . .	132-33	124-25	106-07	85-86	104-05
Kristallform . . . . .	Nadeln (A)				
Ausbeute g . . . . .	0,96	1,0	0,9	1,05	1,3
% d. Th. . . . .	82,4	80,6	68,7	76,0	89,6
%N ber. . . . .	12,00	11,28	10,68	10,14	9,65
%N gef. . . . .	12,02	11,41	10,60	10,08	9,47

6-Nitro-7-methyl-chinolin-thioäther

Substituent . . . . .	4-CH <sub>3</sub> S-	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S-	4-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	4-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S-	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S-
Summenformel . . . . .	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
Molekulargewicht . . . . .	234,3	248,3	262,4	276,4	290,4
Fp. °C . . . . .	124	117-18	77-78	86	123-24
Kristallform . . . . .	Nadeln (A)				
Ausbeute g . . . . .	0,92	0,9	0,9	0,96	1,2
% d. Th. . . . .	78,6	72,6	68,7	69,5	82,7
%N ber. . . . .	12,00	11,28	10,68	10,14	9,65
%N gef. . . . .	11,94	11,19	10,55	10,13	9,59

erhitzt. Aufarbeitung der Reaktionsmischung wie unter 5,7. Gelbe Nadeln (A), Fp. 80 — 81°; Ausbeute: 1,0 g (77,8% d. Th.).

$C_{14}H_{17}N_3O_2$  (259,3)

ber.: N 16,21; gef.: 16,10.

*Merseburg, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule  
Leuna-Merseburg.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1961.