

# Über die Darstellung und Reaktionsfähigkeit von 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin

VON GERHARD BUCHMANN und WOLFGANG GRIMM

Mit 2 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

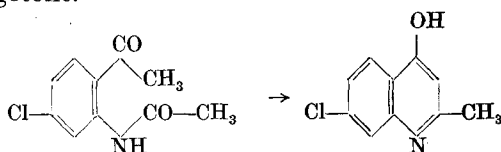
Die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms am C<sub>7</sub> wird im alkalischen Medium zur Darstellung von 7-Alkoxyverbindungen und im sauren Medium zur Darstellung von 7-Arylamino-verbindungen genutzt.

4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin wird nitriert und die Konstitution des 4-Hydroxy-7-chlor-x-nitro-chinaldins durch Auswertung von IR-Spektren festgelegt.

Die Nitrogruppe am C<sub>8</sub> erhöht die Aktivität des Halogenatoms am C<sub>7</sub>, wie es am Beispiel der Aminierung gezeigt wird.

## 1. Methoden zur Gewinnung von 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin

In der Literatur wird die Darstellung von 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin durch Ringschlußreaktion beschrieben. Nach LANDQUIST<sup>1)</sup> gewinnt man es aus 2-Acetamido-4-chlor-acetophenon im alkoholisch-alkalischen Medium. Fp.: 313–16°. Jedoch werden keine Analyseergebnisse mitgeteilt.



Nach SPIVEY und CURD<sup>2)</sup> entsteht 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin auch durch Umsetzung von m-Chloranilin mit Acetessigester. Der Ringschluß des möglicherweise intermediär entstandenen  $\beta$ -(m-Chloranilino)-crotonsäure-äthylesters ergab beim Erhitzen in Diphenyl das rohe Umsetzungsprodukt. Die Isolierung des hierbei erhaltenen rohen 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldins aus dem Reaktionsgemisch erfolgte über das Pikrat; das von den beiden Autoren gewonnene Hydroxy-chlor-chinaldin wurde nicht infrarotspektroskopisch untersucht. Die angeführten Analysewerte des bei 312° unter Zersetzung schmelzenden Produktes bestätigen die Summenformel C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>ClNO.

<sup>1)</sup> J. K. LANDQUIST, J. chem. Soc. (London) 1951, 1044.

<sup>2)</sup> A. M. SPIVEY u. F. H. S. CURD, J. chem. Soc. (London) 1949, 2660.

Es wurde versucht, aus Chinaldin das 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin darzustellen. Nach BUCHMANN<sup>3)</sup> wird aus Chinaldin über Chinaldin-N-oxyd und 4-Nitro-chinaldin-N-oxyd das 4,7-Dichlor-chinaldin gewonnen.

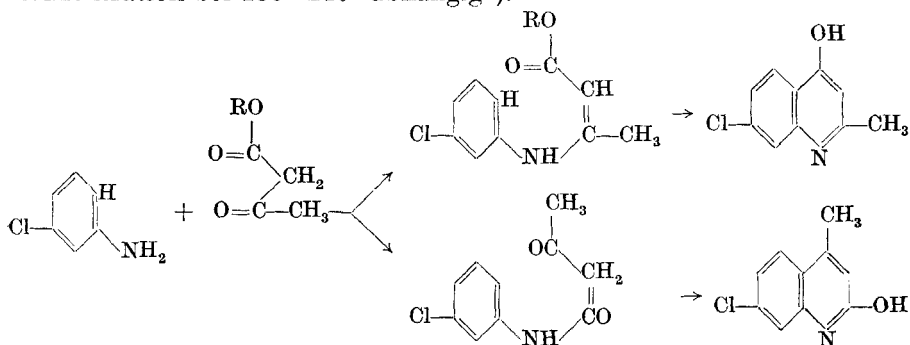
Das 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin wird aus 4,7-Dichlor-chinaldin erhalten. Seine Darstellung läßt sich durch die verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden Chloratome am C<sub>4</sub> und C<sub>7</sub> erklären.

Das Cl-Atom am C<sub>4</sub> ist leicht abspaltbar, weil das elektroaffine Chloratom das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms teilweise in die Mesomerie des Pyridinringsystems einbezieht<sup>4)</sup>.

Demzufolge ist bei der Hydrolyse von 4,7-Dichlor-chinaldin im stark sauren Medium nur das 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin (I) zu erwarten, während im schwach sauren und alkalischen Medium auch das Chloratom am C<sub>7</sub>-Atom substituierbar ist. Die fragliche Konstitution des Chloratoms der 7-Stellung ist durch Vergleich der IR-Spektren von 6- und 7-Methyl-chinolin durch BUCHMANN<sup>3)</sup> nachgewiesen worden. Die Struktur des 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldins liegt deshalb eindeutig fest. Es bestehen aber grundsätzliche Unterschiede zu dem durch Ringschluß dargestellten 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin.

4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin	Ep.	Farbe
durch Ringschluß <sup>1) 2)</sup>	312–16°	farblos, Platten, Nadeln
aus Chinaldin	181–72°	gelb, feinkristallin.

Der hohe Schmelzpunkt des durch Ringschluß dargestellten Hydroxychlor-chinaldins läßt sich auf Grund der hier ermittelten Versuchsergebnisse nur so erklären, daß möglicherweise die Kondensationen bei den Ringschlußreaktionen nicht über das Crotonat, sondern über das Anilid verlaufen sind; beide Zwischenprodukte sind von der H-Ionenkonzentration bei 130–140° abhängig<sup>5)</sup>.



<sup>3)</sup> G. BUCHMANN, Vortrag Chemiedozententagung 1959, Halle, Z. Chem. im Druck.

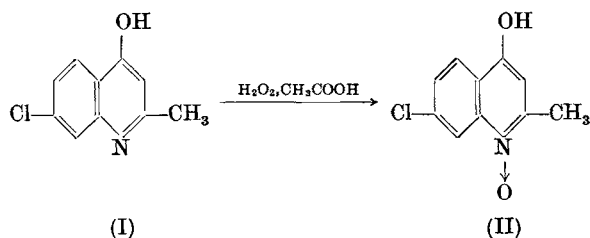
<sup>4)</sup> W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, Leipzig 1954, Bd. II, S. 615.

<sup>5)</sup> R. C. ELDERFIELD, Heterocyclic Compounds Vol. 4, S. 31 (1952).

Es bestehen Zweifel, ob die vorher zitierten Autoren tatsächlich das 4-Hydroxy-derivat bei den Ringschlüssen erhalten haben oder ob eine der voranstehenden Reaktionsgleichung entsprechende isomere Verbindung gebildet wurde.

Das Hydrochlorid des 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldins entsteht beim Erhitzen von 4,7-Dichlor-chinaldin in stark salzsaurem Medium. Bei der Einwirkung von Natriumhydrogencarbonat wird die freie Base zurückgebildet.

Im Gegensatz zum 4,7-Dichlor-chinaldin läßt sich das 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin nach der üblichen Methode mit 30proz. Wasserstoff-superoxydlösung in Eisessig glatt zum Amin-oxyd zum 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin-N-oxyd (II), umsetzen.



## 2. Die Reaktivität des 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldins

Die Reaktivitätsbetrachtungen am 4,7-Dichlor-chinaldin-Molekül von BRINKMANN<sup>6)</sup> lassen sich mit der Reaktivität des 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin-Moleküls vergleichen. BRINKMANN fand, daß bei Substitutionsversuchen im 4,7-Dichlor-chinaldin-Molekül zuerst das leicht abspaltbare Chloratom am C<sub>4</sub> ersetzt wird. Entsprechend der Eigenart der eingeführten Substituenten und entsprechend deren Elektronenaffinität reagiert schließlich das Chloratom am C<sub>7</sub>.

Im 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin-Molekül löst die eingeführte Hydroxylgruppe zwei reaktive Effekte aus. Durch Auslösung des E-Effektes, der verstärkt wird durch die induzierende Wirkung der Methylgruppe am C<sub>2</sub> und durch den Einfluß des tertiären Stickstoffatoms, wird die Abspaltung des Protons am C<sub>3</sub> als Kation begünstigt und die 3-Stellung für elektrophile Substitutionen aktiviert.

Die Hydroxylgruppe aktiviert das Chloratom am C<sub>7</sub>, so daß es als Anion leicht abgespalten werden kann.

Die Salzbildung an der Hydroxylgruppe wird für Verätherungsreaktionen vorausgesetzt. Die Acidität der Hydroxylgruppe ist möglicherweise durch das Stickstoffatom abgeschwächt. Am C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> und C<sub>8</sub> des

<sup>6)</sup> H. BRINKMANN, Diplomarbeit Merseburg 1960.

4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin-Moleküls ist die Möglichkeit zur elektrophilen Substitution (z. B. Nitrierung) gegeben. Die 8-Stellung dürfte durch das benachbarte Chloratom am C<sub>7</sub> durch das Stickstoffatom begünstigt sein.

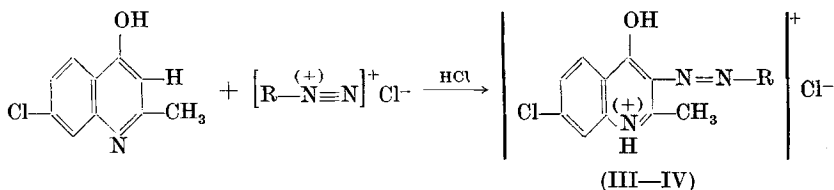
### 2.1. Über die Beweglichkeit des Protons am C<sub>3</sub>

Zur Überprüfung der Beweglichkeit des Protons am C<sub>3</sub> werden Kupplungsversuche mit Diazoniumsalzen ausgeführt.

Die Kupplungsreaktion setzt allgemein bei der Diazokomponente eine Oktettlücke am endständigen Stickstoffatom und bei der Kupplungskomponente ein Carbeniat-anion voraus<sup>7)</sup>. Die Möglichkeit zur Ausbildung eines Carbeniat-anions ist im 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin-Molekül am C<sub>3</sub> gegeben. Nach PENTIMALLI<sup>8)</sup> erhält man aus 2,4-Dihydroxy-chinolin in 3-Stellung substituierte Azofarbstoffe.

Beim 2,4-Dihydroxy-chinolin ist aber der von den beiden Hydroxylgruppen bewirkte mesomere Effekt wesentlich intensiver als derjenige im 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin-Molekül, da die hier an C<sub>2</sub> vorhandene Methylgruppe keinen mesomeren, sondern nur einen schwachen induktiven Effekt ausüben kann.

Die Kupplung von 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin erfolgt im alkalischen Medium mit diazotierten aromatischen Aminen, die in p-Stellung stark elektrophile Substituenten enthalten. Nach beendeter Kupplung werden im sauren Bereich die Hydrochloride der Farbstoffe erhalten.



Es werden dargestellt:

3-(4'-Sulfonyl-phenyl-azo)-4-hydroxy-7-chlor-chinaldin-hydrochlorid (R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H) (III)

3-(4'-Carboxyl-phenyl-azo)-4-hydroxy-7-chlor-chinaldin-hydrochlorid (R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH) (IV)

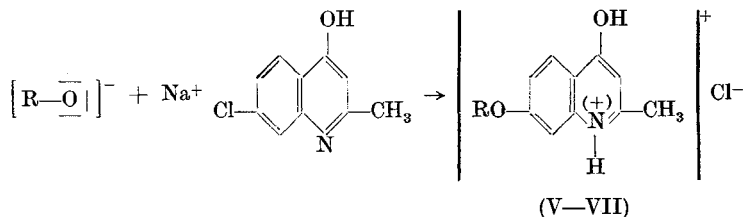
Bei der Kupplung mit diazotiertem Anilin und mit p-Toluidin werden ebenfalls Farbstoffe erhalten, die sich aber an der Luft zersetzen.

<sup>7)</sup> H. BEYER, Lehrbuch der Organischen Chemie, Leipzig 1955, S. 388—90.

<sup>8)</sup> L. PENTIMALLI, „La Chimica E L'Industria“, **39**, 11 (1957).

## 2.2. Die Darstellung von 7-Alkoxy- und 7-Arylamino-derivaten

Nach den unter Absatz 2 ausgeführten Betrachtungen aktiviert die Hydroxylgruppe das Chloratom am C<sub>7</sub>, so daß es als Anion leicht abgespalten werden kann. Es wird versucht, das Chloratom am C<sub>7</sub> im alkalischen Medium durch Alkoxygruppen zu ersetzen. Aus folgendem Reaktionsschema (s. unten) geht hervor, daß sich das Chloratom als Anion mit dem Natrium des Alkoholates zu Natriumchlorid verbindet.



Es werden dargestellt:

4-Hydroxy-7-methoxy-chinaldin-hydrochlorid (R=CH<sub>3</sub>) (V)

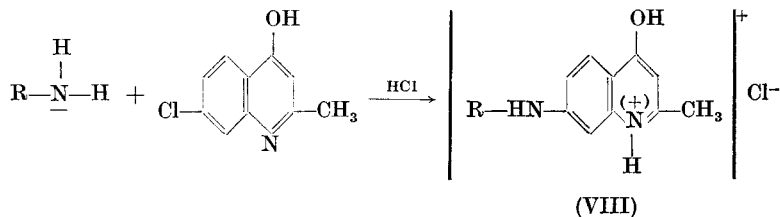
4-Hydroxy-7-äthoxy-chinaldin-hydrochlorid (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (VI)

4-Hydroxy-7-isopropoxy-chinaldin-hydrochlorid (R=i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) (VII)

In schwach saurer Reaktionslösung erfolgt Aminierung am C<sub>7</sub> des 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldins.

Im Gegensatz zu den unter 2.1. ausgeführten Umsetzungen soll die Reaktivität des Chloratoms am C<sub>7</sub> im 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin in schwach saurer Reaktionslösung überprüft werden. Hier gelten dieselben theoretischen Voraussetzungen, wie unter 2. erläutert wurde.

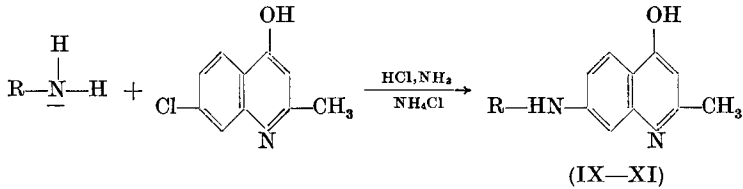
Gemäß nachstehender Reaktionsgleichung bildet das anionische Chloratom mit einem Proton der Aminogruppe Salzsäure und das Stickstoffatom tritt mit seinem Elektronenpaar unter Ausbildung einer neuen C-N-Bindung in die Oktettlücke des Kohlenstoffatoms der 7-Stellung ein.



Es wird dargestellt:

4-Hydroxy-7-(p-toluidino)-chinaldin-hydrochlorid (R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) (VIII)

Die freien Basen der 7-Amino-derivate entstehen gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Es werden dargestellt:

4-Hydroxy-7-( $\alpha$ -naphthylamino)-chinaldin ( $\text{R}=\text{C}_{10}\text{H}_7$ ) (IX)

4-Hydroxy-7-(4'-carboxyl-phenyl-amino)-chinaldin ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ) (X)

4-Hydroxy-7-(4'-chlor-phenyl-amino)-chinaldin ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ) (XI)

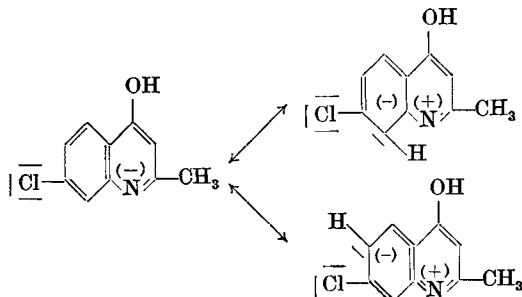
Der Eintritt der aryl-substituierten Aminogruppe am  $\text{C}_7$  in das Chinaldinringsystem bewirkt fast völlige Unlöslichkeit der Substanzen in den üblichen Lösungsmitteln.

Sie sind sehr geringfügig in heißem Dimethylformamid und äußerst wenig in Eisessig löslich. Bei ihrer Darstellung fallen sie als Hydrochloride aus der schwach salzsauren Reaktionslösung aus und verschieben dadurch das Gleichgewicht zum Umsetzungsprodukt hin.

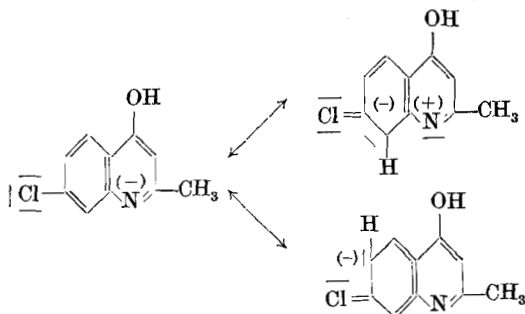
### 3. Die Umsetzung zu 4-Hydroxy-7-chlor-x-nitro-chinaldin und seine infrarotspektroskopische Strukturaufklärung

Im Benzolkern des 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin-Moleküls ist die Möglichkeit einer elektrophilen Substitution durch Nitrierung am  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$  oder  $\text{C}_8$  gegeben.

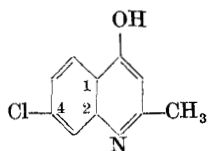
Das tertiäre Stickstoffatom bewirkt auf Grund seiner geringeren Elektronenaffinität einen stärkeren  $-E$ -Effekt als das Chloratom am  $\text{C}_7$ . Die folgenden mesomeren Grenzstrukturen zeigen, daß die polarisierten C-Atome der 6- und 8-Stellung die elektrophile Substitution begünstigen:



Eine Verstärkung dieses vom tertiären Stickstoffatom verursachten schwachen Effektes wird durch das Chloratom am C<sub>7</sub> bewirkt:



Hieraus folgt, daß man C<sub>8</sub> erhöhte Aktivität vorliegt. Die Lage der Nitrogruppe wird durch Auswertung von IR-Spektren bestimmt. Hierzu wird der Benzolring des Chinaldins als 1,2-disubstituiertes Benzol aufgefaßt. Folglich liegt im 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin der Benzolring als 1,2,4-trisubstituiertes Benzol vor:



Für den Eintritt eines weiteren Substituenten in den Benzolkern des Chinaldinmoleküls gibt es nach BRÜGEL<sup>9)</sup> drei Möglichkeiten:

- 1,2,3,4-Tetrasubstitution mit Banden im Frequenzbereich 790 bis 820 cm<sup>-1</sup>;
- 1,2,3,5-Tetrasubstitution mit Banden im Frequenzbereich 835 bis 860 cm<sup>-1</sup>;
- 1,2,4,5-Tetrasubstitution mit Banden im Frequenzbereich 860 bis 890 cm<sup>-1</sup>.

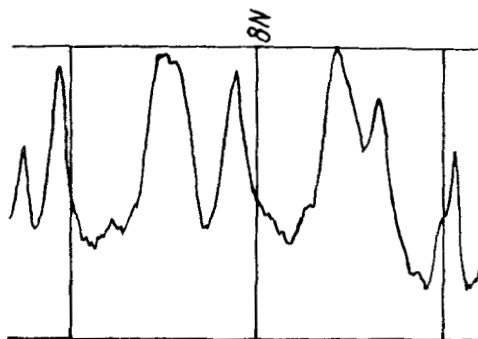


Abb. 1. KBr-Preßling, 4 mg Einwaage (mit Kompensator)

<sup>9)</sup> W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Darmstadt 1957, S. 243.

In den Bereichen, die der 1,2,4,5- und 1,2,3,5-Tetrasubstitution entsprechen, treten Banden auf, die mit denen des Ausgangsstoffes identisch sind.

Es liegt 1,2,3,4-Tetrasubstitution vor. Bei  $789\text{ cm}^{-1}$  tritt eine charakteristische Bande auf, die der Substitution in 8-Stellung entspricht.

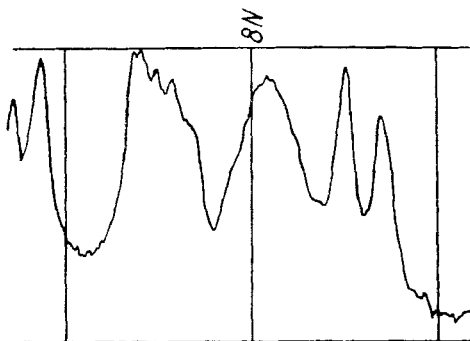
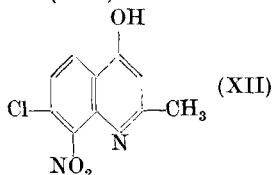


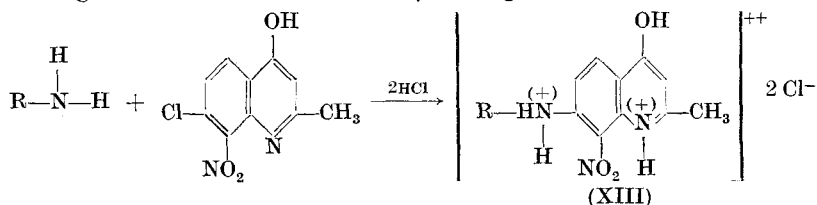
Abb. 2. KBr-Preßling, 4 mg Einwaage (mit Kompensator)

Bei der Nitrierung von 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin entsteht 4-Hydroxy-7-chlor-8-nitro-chinaldin (XII).



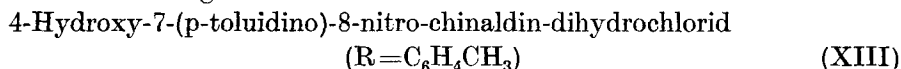
#### 4. Der Einfluß der Nitrogruppe auf die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms am C<sub>7</sub> im 4-Hydroxy-7-chlor-8-nitro-chinaldin-Molekül

In der Absicht, das Chloratom am C<sub>7</sub> des 4-Hydroxy-7-chlor-8-nitro-chinaldin-Moleküls durch Alkoxygruppen im alkalischen Medium zu ersetzen, wird keine Umsetzung zum 7-Alkoxy-derivat erzielt. Es werden Schmierer erhalten, die auf eine partielle Abspaltung der Nitrogruppe und des Chloratoms hinweisen. Die Darstellung von 4-Hydroxy-7-(p-toluidino)-8-nitro-chinaldin-dihydrochlorid zeigt jedoch, daß im sauren pH-Bereich durch den Einfluß der Nitrogruppe eine erhöhte Reaktionsfähigkeit des Chloratoms am C<sub>7</sub> vorliegt:





Es wird dargestellt:

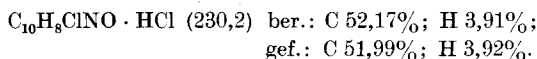


## 5. Beschreibung der Versuche

### 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin-hydrochlorid

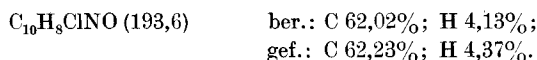
12,7 g (0,06 Mol) 4,7-Dichlor-chinaldin, 120 ml 6 n-Salzsäure und 40 ml Dioxan werden 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der größte Anteil des Lösungsmittels wird im Vakuum abdestilliert und der entstandene braune Niederschlag abfiltriert. Es wird mit Äther extrahiert, weil 4,7-Dichlor-chinaldin darin löslich ist.

Fp. (Eisessig) 237° Ausbeute: 7,5 g (54,3% d. Th.). Das Hydrochlorid ist ein braunes kristallines Pulver; löslich in Äthanol, in heißem Wasser und in heißem Eisessig; unlöslich in Äther, Aceton und Benzol.



4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin-hydrochlorid wird in heißem Wasser gelöst und mit Natriumhydrogencarbonat das 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin erhalten. Das Umfällen aus 30proz. wäßriger Essigsäure mit Natriumhydrogencarbonat ergibt ein reines Umsetzungsprodukt. Gelb, feinkristallin.

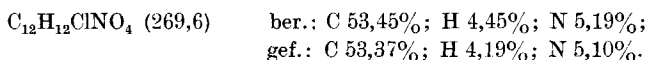
Fp.: 181—82° (Zers.) Ausbeute: 90% vom eingesetzten Hydrochlorid. Die Base ist löslich in Äthanol und Eisessig, schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol.



### 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin-N-oxyd

0,5 g (0,0025 Mol) 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin werden mit 8 ml Eisessig und 4 ml 30proz. Wasserstoffsuperoxydlösung bei 80° umgesetzt. Nach 2 Stunden Reaktionszeit fällt ein gelb-kristalliner Stoff aus, der abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert wird. Farblos, kristallin.

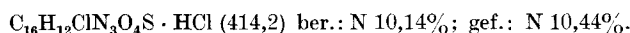
Fp.: 278—80° (Zers.-Schmelzblock); Ausbeute: 0,5 g (74,6% d. Th.). Das Amin-oxyd kristallisiert mit 1 Mol Essigsäure; es ist löslich in heißem Eisessig; in Äthanol, Benzol, Aceton und Wasser ist es schwer löslich.



### 3-(4'-Sulfonyl-phenyl-azo)-4-hydroxy-7-chlor-chinaldin-hydrochlorid

0,87 g (0,005 Mol) Sulfanilsäure werden diazotiert und mit 0,5 g (0,0025 Mol) 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin alkalisch gekuppelt. Nach dem Farbumschlag wird mit Salzsäure bis zum pH = 3 angesäuert. Der Farbstoff fällt als dunkelrote, kristalline Substanz aus. Er wird abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen.

Fp.: 255—56° (Zers.-Schmelzblock); Ausbeute: 0,65 g (62,5% d. Th.), der Farbstoff löst sich unter blauer Fluoreszenz in Äthanol. In Wasser ist er unlöslich.



**3-(4'-Carboxyl-phenyl-azo)-4-hydroxy-7-chlor-chinaldin-hydrochlorid**

Die Darstellung erfolgt gemäß voranstehender Vorschrift. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure fällt der Farbstoff als rotbraune, kristalline Substanz aus. Sie wird mit Wasser gut nachgewaschen.

Fp.: 153° (Zers.) Ausbeute: 0,6 g (63,1% d. Th.). Der Farbstoff ist löslich in Äthanol und unlöslich in Wasser.

$C_{17}H_{12}ClN_3O_3 \cdot HCl$  (378,2) ber.: N 11,11%; gef.: 10,78%.

**4-Hydroxy-7-methoxy-chinaldin-hydrochlorid**

0,6 g Natrium werden in 20 ml absolutem Methanol gelöst. 0,97 g (0,005 Mol) 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin werden hinzugefügt und die Reaktionslösung 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Vom auskristallisierenden Natriumchlorid wird abfiltriert. Mit Wasser wird das überschüssige Natriumäthylat zersetzt und der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit alkoholischer Salzsäure aufgenommen und die Lösung zur Trockne eingedampft. Das Hydrochlorid wird aus Eisessig mit Benzol umgefällt. Farblose Kristalle.

Fp.: 174–75° Ausbeute: 0,6 g (53,1% d. Th.). Das Hydrochlorid bildet farblose Kristalle, die in Wasser, Eisessig und Alkohol löslich, in Aceton, Benzol und Äther schwer löslich sind.

$C_{11}H_{11}NO_2 \cdot HCl$  (225,6) ber.: N 6,21%; gef.: N 6,53%.

**4-Hydroxy-7-äthoxy-chinaldin-hydrochlorid**

Die Darstellung erfolgt analog voranstehender Vorschrift

Fp.: 178–79° Ausbeute: 0,7 g (58,4% d. Th.); das 4-Hydroxy-7-äthoxy-chinaldin-hydrochlorid löst sich sehr leicht in Äthanol in Eisessig und in Wasser; es ist unlöslich in Äther, Benzol und Aceton.

$C_{12}H_{13}NO_2 \cdot HCl$  (239,6) ber.: C 60,14%; H 5,84%;  
gef.: C 60,27%; H 5,91%.

**4-Hydroxy-7-isopropoxy-chinaldin-hydrochlorid**

Darstellung analog voranstehender Vorschrift.

Fp.: 171–72° Ausbeute: 0,6 g (47,2% d. Th.). Farblose Kristalle. Leicht löslich in Wasser, Eisessig und Äthanol; schwer löslich in Aceton, Benzol und Äther.

$C_{13}H_{15}NO_2 \cdot HCl$  (253,6) ber.: N 5,52%; gef.: 5,14%.

**4-Hydroxy-7-(p-toluidino)-chinaldin-hydrochlorid**

2,3 g (0,01 Mol) 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin-hydrochlorid werden mit 1,6 g (0,015 Mol) p-Toluidin versetzt, in 10 ml Dioxan und 10 ml Wasser gelöst und die Reaktionslösung mit verdünnter Salzsäure auf den pH-Wert 4 gebracht. Es wird 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt; während der Reaktion kristallisiert das Umsetzungsprodukt aus der Reaktionslösung aus. Es wird abfiltriert und aus Dimethylformamid umkristallisiert; gelb, feinkristallin.

Fp.: 272—73° (Zers.-Schmelzblock); Ausbeute: 1,4 g (46,7% d. Th.). Das 4-Hydroxy-7-(p-toluidino)-chinaldin-hydrochlorid ist in Dimethylformamid löslich, in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich.

$C_{17}H_{16}N_2O \cdot HCl$  (300,7) ber.: C 67,91%; H 5,65%;  
gef.: C 68,22%; H 5,66%.

#### 4-Hydroxy-7-( $\alpha$ -naphthylamino)-chinaldin

Darstellung analog voranstehender Vorschrift. Die gewonnene Substanz wird aus Dimethylformamid-Wasser (1:1) umgefällt. Sie erweist sich als ein Substanzgemisch. Gelb, feinkristallin. Nach Erhitzen des Gemisches mit verdünntem Ammoniak wird aus dem Substanzgemisch die freie Base dargestellt. Graue, feine Kristalle.

Fp.: 218—19° (Zers.); Ausbeute: 1,5 g (49,9% d. Th.).  
 $C_{20}H_{16}N_2O$  (300,2) ber.: N 9,32%; gef.: 9,06%.

#### 4-Hydroxy-7-(4'-carboxyl-phenyl-amino)-chinaldin

Die Darstellung erfolgt nach voranstehender Vorschrift. Es entsteht ein Substanzgemisch, das zum größten Teil aus dem Hydrochlorid besteht; gelb, feinkristallin. Nach Erhitzen des Gemisches mit verdünntem Ammoniak und nach Ansäuern dieser Lösung mit verdünnter Essigsäure entsteht die freie Base. Gelb, feinkristallin.

Fp.: 274—76° (Zers.-Schmelzblock); Ausbeute: 1,7 g (57,8% d. Th.).  
 $C_{17}H_{14}N_2O_3$  (294,2) ber.: N 9,52%; gef.: 9,20%.

#### 4-Hydroxy-7-(4'-chlor-phenyl-amino)-chinaldin

Darstellung siehe voranstehende Vorschrift. Das Reaktionsprodukt besteht aus dem Chinaldin-derivat und dessen Mono-hydrochlorid. Nach Erhitzen des Rohproduktes mit verdünntem Ammoniak entsteht hieraus die Base. Graue Farbe, feinkristalline Substanz.

Fp.: 207—09° (Zers.); Ausbeute: 1,7 g (59,7% d. Th.).  
 $C_{16}H_{13}ClN_2O$  (284,6) ber.: N 9,84%; gef.: 9,43%.

#### 4-Hydroxy-7-chlor-8-nitro-chinaldin

0,94 g (0,005 Mol) 4-Hydroxy-7-chlor-chinaldin werden in 10 ml konzentrierter Schwefelsäure unter Eiskühlung gelöst. Es werden innerhalb einer Stunde 0,5 g Kaliumnitrat hinzugefügt und die Reaktionslösung noch 3 Stunden bei 5° nachgerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf Eis gegossen, das ausfallende Nitroprodukt abfiltriert und mit Äthanol nachgewaschen; das Rohprodukt wird aus Dimethylformamid mit Wasser umgefällt. Gelbe, feine Kristalle.

Fp.: 284—86° (Zers.-Schmelzblock); Ausbeute: 1,0 g (83,7% d. Th.). Das Nitroprodukt ist in Wasser, Äthanol, Äther und Benzol schwer löslich; löslich in Dimethylformamid.

$C_{10}H_7ClN_2O_3$  (238,6) ber.: C 50,33%; H 2,93%;  
gef.: C 50,41%; H 2,84%.

#### 4-Hydroxy-7-(p-toluidino)-8-nitro-chinaldin-dihydrochlorid

0,48 g (0,002 Mol) 4-Hydroxy-7-chlor-8-nitro-chinaldin und 0,32 g p-Toluidin werden in dem Gemisch aus 10 ml Dioxan und 10 ml Wasser gelöst und diese Lösung mit ver-

dünnter Salzsäure bis zum pH-Wert 4 angesäuert. Es wird 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine gelbe, kristalline Substanz abscheidet, die abfiltriert und aus Dimethylformamid mit Wasser (1:1) umgefällt wird.

Fp.: 304—06° (Zers.-Schmelzblock); Ausbeute: 0,4 g (52,5% d. Th.). Die Substanz ist unlöslich in Äther, Benzol, Aceton und Wasser; löslich im Dimethylformamid.

$C_{17}H_{15}N_3O_3 \cdot 2 HCl$  (382,2) ber.: N 10,98%; gef.: 10,98%.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1961.