

Über die Darstellung von Alkoxy-2-styryl-chinolin-N-oxyn

VON GERHARD BUCHMANN UND DIETER KIRSTEIN

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

2-Styryl-chinolin wurde zum Chinaldin-säure-N-oxyn oxydiert. Die Halogenierung des 2-Styryl-chinolins ergab N,N-Dihalogen-2-styryl-chinoline; deren Umsetzung mit alkoholischer Kalilauge führte zum 2-Styryl-chinolin und mit Natriumäthylat zum 2-Styryl-chinolin-N-oxyn.

Die Kondensation von Chinaldin-N-oxyn mit Benzaldehyd gelang nicht; es wurden jedoch gute Ausbeuten bei der Kondensation von 4-Nitro-chinaldin-N-oxyn mit aromatischen Aldehyden erzielt.

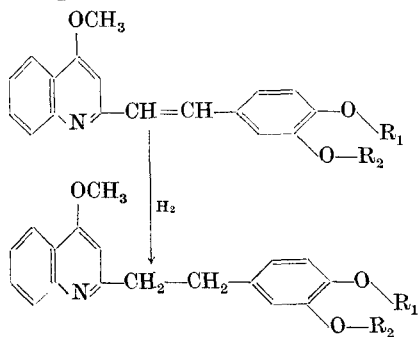
Die Nitrogruppe wurde durch Chlor ersetzt und dieses durch Alkoxygruppen substituiert.

Die infrarotspektroskopische Aufklärung von einigen anomal verlaufenen Reaktionen am 2-Styryl-chinolin-molekül und insbesondere hierbei der Wechsel von der trans- zur cis-Form wurde gezeigt und bewiesen.

1. 2-Styryl-chinolinderivate und ihre Bedeutung

Die Styrylgruppe am C₂ des Chinolinringsystems ist Ursache besonderer Eigenschaften derartiger Verbindungen.

So sind zum Beispiel 2-Styryl-chinoline Vorstufen bei den Synthesen des Cusparins und Galipin:



Cusparin: $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$

Galipin: $(R_1 + R_2) = -\text{CH}_2$

Die von BAHNE¹⁾ vor einigen Jahren beobachtete tumoricide Wirkung der Styryl-chinolinderivate gab Anstoß zu weiteren Anti-Krebsforschungen. Japanische Wissenschaftler^{2) 3)} veröffentlichten pharmakologische Ergebnisse, in denen sie darauf hinwiesen, daß für diese Wirkung bei Chinolinabkömmlingen eine Nitrogruppe in 4-Stellung und die N→O-Struktur der Aminoxyde von großer Bedeutung sind.

In der vorliegenden Arbeit wird deshalb zum Studium ähnlicher biologischer Wirkungen das 4-Nitro-N-oxyd des 2-Styryl-chinolins dargestellt, das die vorher erwähnten Verbindungstypen kombiniert.

Nach NOELTING und WITTE⁴⁾ liegt im 2-Styryl-chinolin ein Chromogen vor, aus welchem durch Einführung auxochromer Gruppen (Hydroxy- und Dialkylamino-) gelbe bis rote Baumwollfarbstoffe erhalten werden⁵⁾.

Auch in der Photochemie spielen 2-Styryl-chinoline eine Rolle, denn nach BROOKER⁶⁾ wirken konjugierte Systeme, an deren Aufbau ein Chinolinring und eine Dialkylaminogruppe beteiligt sind, sensibilisierend auf lichtempfindliche Schichten photographischer Filme ein.

2. Versuche zur Darstellung von 2-Styryl-chinolin-N-oxyd durch Oxydation von 2-Styryl-chinolin

2-Styryl-chinolin wird nach KASLOW und STAYNER⁷⁾ aus Benzaldehyd und Chinaldin unter Verwendung von Acetanhydrid als Kondensationsmittel gewonnen.

Während der Oxydation des 2-Styryl-chinolins mit 30proz. Wasserstoffperoxydlösung in Eisessig kristallisiert eine Substanz, deren Eigenschaften nicht mit denen des erwarteten 2-Styryl-chinolin-N-oxys übereinstimmen. Sie zeichnet sich durch sehr leichte Alkalilöslichkeit aus, was auf Anwesenheit einer Carboxylgruppe hindeutet. Die Analyse weist auf die Summenformel des Chinaldinsäure-N-oxys hin, das bisher nach HELLER und SOURLIS⁸⁾ aus Chinaldin-N-oxyd durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung dargestellt wurde. Zum Beweis der Konstitution wird es mit rotem Phosphor in Jodwasserstoffsäure zur Chinaldinsäure reduziert.

¹⁾ C. T. BAHNE, J. org. Chem. **23**, 1060 (1958).

²⁾ S. SAKAI, K. MINODA, S. AKAGI, A. UENO, G. SAITO u. A. SATO, J. sci. Res. Inst. (Tokyo) **51**, 18 (1957).

³⁾ W. NAKAHARA, F. FUKUOKO u. S. SAKAI, J. Cancer Res. **49**, 33 (1958), ref. Chem. Zbl. 1959, 7161.

⁴⁾ E. NOELTING u. E. WITTE, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 2750 (1906).

⁵⁾ E. NOELTING, Angew. Chem. 682 (1900).

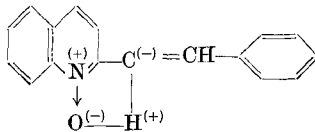
⁶⁾ L. G. S. BROOKER, Experientia Suppl. II Basel, 229 (1955).

⁷⁾ C. E. KASLOW u. R. D. STAYNER, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1716 (1945).

⁸⁾ G. HELLER u. A. SOURLIS, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 2699 (1908).

Die unter den voranstehenden Bedingungen nicht zu erwartende oxydative Aufspaltung der aliphatischen $-C=C-$ -Doppelbindung läßt sich folgendermaßen theoretisch begründen:

Primär bildet sich das Aminoxyd des 2-Styryl-chinolins, das wahrscheinlich im Molekül eine Wasserstoffbrückenbindung besitzt.



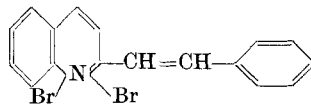
Das Wasserstoffperoxydmolekül zerfällt in $(OH)^+$ - und $(OH)^-$ -Ionen; die Anlagerung des $(OH)^+$ -Ions an das negativ polarisierte α -Kohlenstoffatom der Seitenkette ist als hypothetische Zwischenstufe des Reaktionsverlaufes anzunehmen.

KATRITZKY und HANDS⁹⁾ weisen eine ähnliche Wasserstoffbrückenbildung beim 2-Styryl-pyridin-N-oxyd nach. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Seitenkettenoxydation ist groß gegenüber derjenigen der Aminoxydbildung; selbst nach kurzer Zeit kann kein 2-Styryl-chinolin-N-oxyd nachgewiesen sondern nur das Aminoxyd der Säure isoliert werden.

Mit der Halogenierung von 2-Styryl-chinolin wird ein Weg gefunden, die oxydative Aufspaltung des Moleküls an der aliphatischen Doppelbindung zu verhindern und die gewonnene Brom-Additionsverbindung als Ausgangsprodukt für die Aminoxyddarstellung einzusetzen.

Die Bromierung mit elementarem Brom in Bromwasserstoffsäure führt zu einem Bromderivat, das je Mol 2-Styryl-chinolin ein Mol Brom enthält.

Die Umsetzung mit alkoholischer Kalilauge ergibt wieder den Ausgangsstoff 2-Styryl-chinolin, eine Reaktion, die sich nur dadurch erklären läßt, daß für das Dibrom-2-styryl-chinolin die Formulierung als N,N-Dibromderivat festgelegt wird.



Ein Oxydationsversuch der N,N-Dibromverbindung mit Wasserstoffperoxydlösung in Eisessig bestätigt diese theoretische Erklärung. Es wird keine Änderung in der elementaren Zusammensetzung festgestellt. Jedoch resultiert eine Verbindung, deren Schmelzpunkt um 50° höher liegt als derjenige des in die Reaktion eingesetzten N,N-Dibrom-2-styryl-chinolins, und außerdem unterscheidet sich ihr IR-Spektrum in einigen Frequenzbereichen von dem des Ausgangsproduktes.

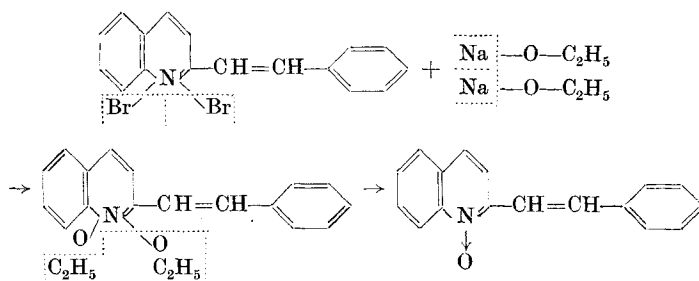
⁹⁾ A. R. KATRITZKY u. A. R. HANDS, J. chem. Soc. London 2195 (1958).

Wegen Übereinstimmung der Elementaranalysen dieser beiden physikalisch verschiedenen Substanzen wird das Ergebnis infrarot-spektroskopisch untersucht.

Damit ist auch bewiesen, daß für die oxydative Spaltung der aliphatischen Doppelbindung die Aminoxydstruktur als Zwischenstufe vorliegen muß; ist der Ringstickstoff durch Brom blockiert, erfolgt keine Oxydation der Seitenkette.

Setzt man das N,N-Dibrom-2-styryl-chinolin nicht mit alkoholischer Kalilauge sondern mit der alkoholischen Lösung von Natriumäthylat um, so erhält man unerwartet das Aminoxyd des 2-Styryl-chinolins.

Es liegt hier wahrscheinlich das N,N-Dialkoxyderivat des Aminoxyds als Vorstufe vor, das in ähnlicher Struktur bereits von BUCHMANN¹⁰⁾ bei Chinolin-N-oxyden beschrieben wurde. Der Reaktionsverlauf ist aus diesem Grunde folgendermaßen gekennzeichnet:



Mit Chlor und Jod lassen sich in gleicher Weise wie mit Brom die analogen N,N-Dihalogenverbindungen gewinnen.

3. Kondensation mit Aminoxyden

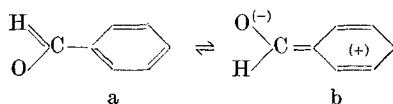
PARKER und FURST¹¹⁾ kondensierten Chinaldin-N-oxyd mit p-Dimethylaminobenzaldehyd; sie stellten hierbei fest, daß Kondensationen von Aminoxyden in Gegenwart saurer (Zinkchlorid, Acetanhydrid) und basischer Katalysatoren (Piperidin) nicht gelingen.

Eigene Untersuchungsergebnisse bestätigen die Beobachtungen der beiden Autoren. Es werden jedoch in Gegenwart von Piperidinacetat in toluolischer Lösung Kondensationen durchgeführt. Sie gelingen nur bei Anwesenheit bestimmter Substituenten im Chinolinring oder im aromatischen Ring der Aldehydkomponente.

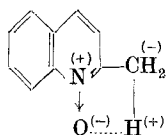
¹⁰⁾ D. P. (DDR) 17051 (1957).

¹¹⁾ E. D. PARKER u. A. FURST, J. org. Chem. **23**, 201 (1958).

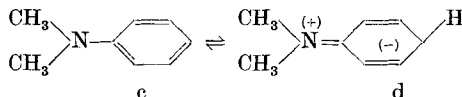
Die nach KATRITZKY und GARDNER¹²⁾ auftretende Umlagerung des Benzaldehyds (a) erfolgt in Toluol als Reaktionsmedium wahrscheinlich nicht in ausreichender Menge nach Struktur (b),



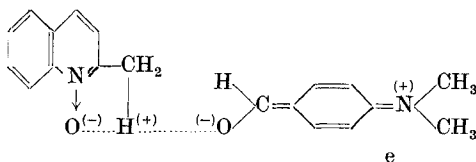
so daß die Wasserstoffbrückenbildung, die im Chinaldin-N-oxyd vorhanden ist, nicht gespalten wird und deshalb das Aminoxyd bei Kondensationsversuchen mit Benzaldehyd inaktiv bleibt.



Bei der Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd ist Form e wegen des p-ständigen Stickstoffatoms begünstigt. Während die Umlagerung des Benzaldehyds auf den +E-Effekt zurückzuführen ist (vgl. Struktur b), zeigt die Dimethylaminogruppe den -E-Effekt bereits beim Dimethylanilin.



Diese beiden Effekte überlagern sich im p-Dimethylaminobenzaldehyd. Die Möglichkeit der Kondensation läßt sich durch folgende Strukturformeln erklären:



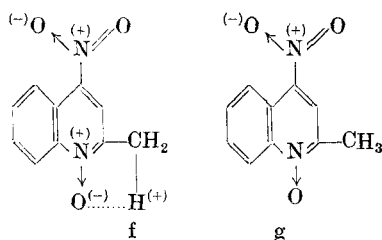
Das Vorhandensein der Wasserstoffbrücke im Chinaldin-N-oxyd wird seinem IR-Spektrum entnommen.

Im folgenden Abschnitt wird berichtet, wie diese Bindung durch geeignete Substitutionen im Chinaldin-N-oxyd-molekül gelockert werden kann, um die Kondensation des Aminoxyds auch mit Benzaldehyd zum Erfolg zu führen.

Die im voranstehenden Abschnitt für die Kondensation erforderliche Substitution am C₄ im Chinaldin-N-oxymolekül wird erhalten, wenn es

¹²⁾ A. R. KATRITZKY u. J. N. GARDNER, J. chem. Soc. London 2192 (1958), ref. Chem. Zbl. 1960, 5767.

nach BUCHMANN¹³⁾ zum 4-Nitro-chinaldin-N-oxyd nitriert wird. Die Nitroverbindung kann in den beiden Grenzstrukturen f und g vorliegen.



In recht guter Ausbeute werden die Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden erhalten.

Zur Darstellung von 4-Alkoxyderivaten der 2-Styryl-chinolin-N-oxye wird die Reaktivität der Nitrogruppe am C₄-Atom eingehend untersucht. Der Austausch der Nitro- gegen die Methoxygruppe nach OKAMOTO¹⁴⁾ mit Natriummethylat führt zu einem harzähnlichen Produkt, so daß die Methode über das 4-Chlor-derivat gewählt wird, das sich nach dem Verfahren von BUCHMANN¹³⁾ aus 4-Nitro-2-styryl-chinolin-N-oxyd unter Einwirkung von alkoholischer Salzsäure darstellen läßt. Es werden Hydrochloride der 4-Chlorverbindungen erhalten. Das Chloratom am C₄ läßt sich in glatter Reaktion nach der üblichen Methode durch Alkoxygruppen ersetzen, wobei sich herausstellt, daß die Ausbeuten der Alkoxyderivate mit ansteigender Reaktionstemperatur (die durch den Siedepunkt des jeweiligen Alkohols gegeben ist) nicht zunehmen.

Es ist möglich, daß sich mit steigender Temperatur das Gleichgewicht zwischen Bildung der Äther und deren Spaltung zugunsten letzterer verschiebt.

Zur Aufklärung des Reaktionsablaufes bei der Addition von Brom an 2-Styrylchinolin wurden IR-spektroskopische Untersuchungen betrieben; es wird ein Beitrag zur Cis-trans-Isomerie am 2-Styryl-chinolinmolekül gegeben.

N,N-Dibrom-2-styryl-chinolin (a) (Abb. 1) zeigt im Spektrum einige Unterschiede gegenüber der Form (b) (Abb. 2).

Außer den $-\text{HC}=\text{CH}-$ trans-Schwingungen treten folgende Schwingungsbanden auf:

Cis-CH=CH-Waggingschwingung: 675 cm⁻¹;

cis-CH=CH-Rockingschwingung: 1410 cm⁻¹.

¹³⁾ G. BUCHMANN, Z. Chemie 1, 84 (1961).

¹⁴⁾ T. OKAMOTO, J. Pharm. Soc. (Japan) 71, 297 (1951), ref. Chem. Abstr. 1952, 4542 g.

Es ist also wahrscheinlich, daß durch ein Oxydationsmittel (vgl. Abb. 2), wie es z. B. Wasserstoffperoxydlösung in Eisessig darstellt, ein

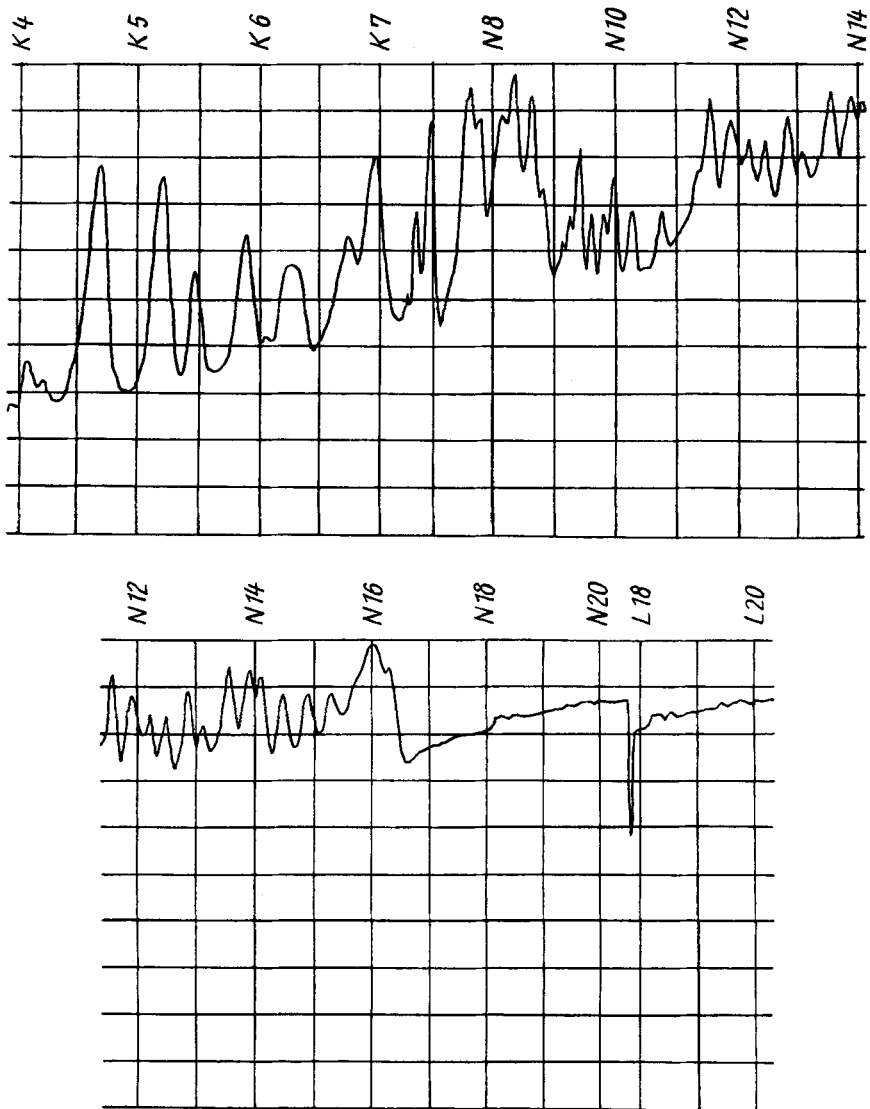


Abb. 1. IR-Spektrum von N,N-Dibrom-2-styryl-chinolin (a) (KBr-Preßling)

Teil des trans-N,N-Dibrom-2-styryl-chinolins in die cis-Form umgewandelt wird. Hieraus läßt sich auch die Änderung des Schmelzpunktes der Substanz bei gleicher elementarer Zusammensetzung erklären.

Die charakteristischen Banden der $N\begin{matrix} \text{Br} \\ \diagdown \\ \text{Br} \end{matrix}$ -Struktur (525 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 1450 cm^{-1}) sind auch nach der Oxydation von trans-N,N-Dibrom-2-styryl-chinolin vorhanden.

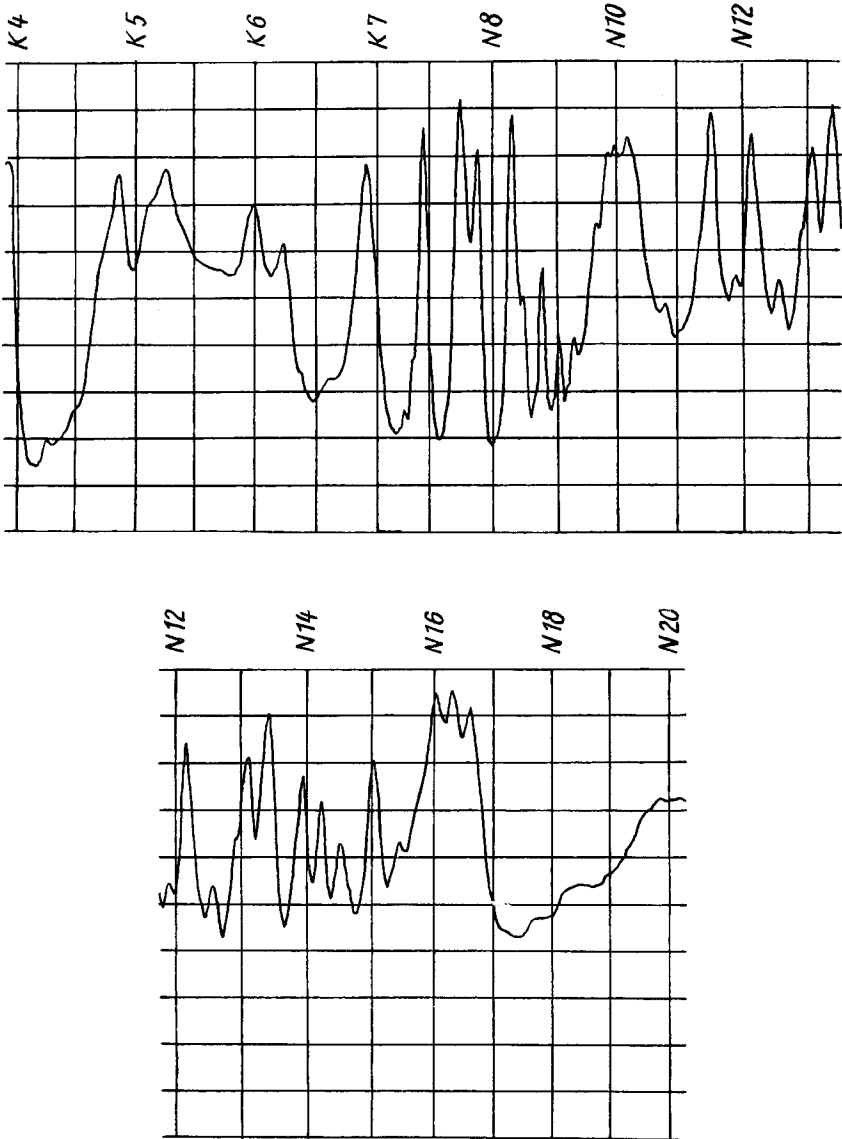


Abb. 2. IR-Spektrum von N,N-Dibrom-2-styryl-chinolin (b) (KBr-Preßling)

4. Biologische Untersuchungsergebnisse

Am C₄ substituierte 2-Styrylchinolin-N-oxyde wurden fungistatisch gegenüber *Aspergillus niger* und bakterio­statisch gegenüber den Bakterienarten *Staphylococcus aureus* und *Escherichia coli* überprüft.

In beiden Fällen konnte eine Wirkungssteigerung bei derjenigen Verbindung beobachtet werden, die am Phenylrest der Seitenkette eine Methoxy-Gruppe enthielt.

In Tab. 1 und 2 sind die fungistatischen und bakterio­statischen Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 1
Fungistatische Wirkung gegenüber *Aspergillus niger*

Lfd. Nr.	Substanz	Werte der Sporenkeimzählungsmethode	
		ED 50	ED 95
1	2-(4'-Dimethylamino-styryl)-4-nitro-chinolin-N-oxyd	0,00097%	0,0021%
2	2-(4'-Methoxy-styryl)-4-nitro-chinolin-N-oxyd	0,000079%	0,000146%
3	2-Styryl-4-nitro-chinolin-N-oxyd	0,000252%	0,000495%

Tabelle 2
Bakteriostatische Wirkung gegenüber den Bakterienarten *Staphylococcus aureus* und *Escherichia coli*

Lfd. Nr.	Substanz	Hemmungsstufe gegen	
		<i>Staph. aureus</i>	<i>Esch. coli</i>
1	2-(4'-Dimethyl-amino-styryl)-4-nitro-chinolin-N-oxyd	0,05%	0,1%
2	2-(4'-Methoxy-styryl)-4-nitro-chinolin-N-oxyd	0,002%	0,05%
3	2-Styryl-4-nitro-chinolin-N-oxyd	0,05%	0,1%

5. Beschreibung der Versuche

Darstellung von Chinaldinsäure-N-oxyd

100 g (0,433 Mol) 2-Styryl-chinolin wurden in 300 ml Eisessig gelöst und die Lösung nach Versetzen mit 50 ml 30proz. Wasserstoffperoxydlösung auf 70–80° erhitzt.

Nach 6 Stunden wurde ein Zehntel der Lösung abgenommen und mit 30proz. Wasserstoffperoxydlösung auf das ursprüngliche Volumen wieder aufgefüllt. Dieser Vorgang wurde nach je 2 Stunden wiederholt. Eine Übersicht der erhaltenen Ergebnisse gibt folgende Tab. 3 wieder.

Nach 16 Stunden war die Essigsäurekonzentration so gering geworden, daß beim Erkalten der Reaktionslösung 6,3 g Chinaldinsäure-N-oxyd auskristallisierten. 50 g 2-Styryl-chinolin ergaben 6,3 g Chinaldinsäure-N-oxyd (14,2% d. Th.). Aus der Mutterlauge konnten durch Eindampfen nur undefinierbare Schmierer gewonnen werden.

Tabelle 3
Es wurden isoliert

Reaktionszeit Stunden	2-Styryl- chinolin-N-oxyd g	Chinaldinsäure-N-oxyd		Konzentration der Essigsäure %
		g	% d. Th.	
6	—	0,5	5,6	75,0
8	—	0,8	9,0	67,5
10	—	1,0	11,3	60,0
12	—	1,2	13,52	52,5
14	—	1,3	14,7	45,0

Darstellung der N,N-Dihalogen-2-styryl-chinoline

Die Chlorierung und Jodierung wurden in Eisessig, jedoch die Bromierung in Eisessig, in Bromwasserstoffsäure und in Schwefelkohlenstoff vorgenommen.

2,31 g 2-Styryl-chinolin (0,01 Mol) wurden in überschüssiger Bromwasserstoffsäure (30proz.) gelöst und mit 1,6 g (0,01 Mol) Brom zum Sieden erhitzt. Es bildete sich ein rotes, gummiartiges Produkt, das, aus Äthanol umkristallisiert, N,N-Dibrom-2-styryl-chinolin ergab. N,N-Dijod-2-styryl-chinolin wurde sofort kristallin (Ergebnisse der Versuche s. Tab. 4).

Tabelle 4
Zusammenstellung der Dihalogen-
2-styryl-chinoline

	N,N-Dichlor- 2-styryl- chinolin	N,N-Dibrom- 2-styryl- chinolin	N,N-Dijod- 2-styryl- chinolin
Summen- formel	$C_{17}H_{13}Cl_2N$	$C_{17}H_{13}Br_2N$	$C_{17}H_{13}J_2N$
Molekular- gewicht	302,2	391,1	485,1
Fp.	110°	167°	178°
Aussehen	hellgelbes Pulver	gelbe Nadeln	grünlich- schwarze Nadeln
Umkristalli- siert aus	Äthanol	Äthanol	Eisessig
Ausbeute g	1,97 g	3,13 g	4,67 g
% d. Th.	65%	80%	95%
% C ber.		52,20	
% C gef.		52,27	
% H ber.		3,35	
% H gef.		3,45	
% N ber.	4,63	3,58	2,88
% N gef.	4,38	3,50	2,65

Darstellung von cis-N,N-Dibrom-2-styryl-chinolin durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf trans-N,N-Dibrom-2-styryl-chinolin

19,6 g (0,05 Mol) trans-N,N-Dibrom-2-styryl-chinolin wurden in 50 ml Eisessig gelöst und nach Hinzufügen von 10 ml 30proz. Wasserstoffperoxydlösung 10 Stunden im Wasserbad auf 90° erhitzt. Es wurden ferner 5 ml Wasserstoffperoxydlösung hinzugeben und die Reaktionslösung nochmals 5 Stunden auf 100° erwärmt.

Während der Reaktion war heftige Sauerstoffentwicklung zu beobachten.

Danach wurde das Essigsäure-Wassergemisch abdestilliert, und es resultierte ein brauner Sirup, der mit etwas Aceton verrührt wurde; es bildeten sich hierbei Kristalle.

Gelbe Prismen (Äthanol): Fp. 225°, Ausbeute: 4,3 g (21,9% d. Th.).

$C_{17}H_{13}Br_2N$ (391,1) ber. C 52,20% H 3,35% N 3,58% Br 40,68%
gef. C 51,89% H 3,43% N 3,62% Br 40,45%

2-Styryl-chinolin-N-oxyd aus N,N-Dibrom-2-styryl-chinolin und Natriumäthylat

7,80 g (0,02 Mol) N,N-Dibrom-2-styryl-chinolin wurden zu 2,3 g Natrium (150% Überschuß), die in 50 ml absolutem Äthanol gelöst wurden, gegeben. Die Lösung wurde

Tabelle 5
2-Styryl-4-nitro-Chinolin-N-oxyde

	2-Styryl-4-nitro-chinolin-N-oxyd	2-(4'-Methoxy-styryl)-4-nitro-chinolin-N-oxyd	2-(2'-Hydroxy-3'-methoxy-styryl)-4-nitro-chinolin-N-oxyd	2-(4'-Dimethyl-amino-styryl)-4-nitro-chinolin-N-oxyd
Summenformel	$C_{17}H_{12}N_2O_3$	$C_{18}H_{14}N_2O_4$	$C_{18}H_{14}N_2O_5$	$C_{19}H_{17}N_3O_3$
Molekulargewicht	292,3	322,3	338,3	335,4
Fp.	178°	173°	218°	182°
Aussehen	orangefarbene Nadeln	rote Nadeln	orange gelbe Blättchen	blauschwarze Blättchen
Umkristallisiert aus	Aceton	Aceton	Eisessig + Dimethylformamid	Toluol
Besondere Eigenschaften			in den meisten Lösungsmitteln unlöslich	bildet hellgelbes Hydrochlorid; Indikatorwirkung; Lösung der Base dunkelrot
Ausbeute g	3,4 g	3,53 g	3,6 g	4,9 g
% d. Th.	58,1%	54,8%	53,2%	73,0%
% C ber.	69,86		63,90	
% C gef.	69,66		63,55	
% H ber.	4,14		4,17	
% H gef.	4,18		4,13	
% N ber.		8,69	8,28	12,53
% N gef.		8,95	8,30	12,64

dann 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt, anschließend der Alkohol im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es blieb eine Substanz zurück, die, aus Salzsäure umkristallisiert, das Hydrochlorid des Aminoxyds ergab.

Nach Versetzen mit Ammoniak wurde das Aminoxyd erhalten. Gelbbraune Spieße (Äthanol): Fp. 115°.

Ausbeute: 1,1 g (22,2% d. Th.).

$C_{17}H_{13}NO$ (247,3) ber. C 82,57% H 5,30% N 5,66%
gef. C 83,18% H 5,03% N 5,36%

Kondensationen von Arylaldehyden mit 4-Nitro-chinaldin-N-oxyd

4,1 g (0,02 Mol) 4-Nitro-chinaldin-N-oxyd wurden mit 30 ml Toluol kurze Zeit am Rückflußkühler unter Benutzung eines Wasserfängers erhitzt. Danach wurden 0,027 Mol Aldehyd, 1,0 ml Piperidin und 0,8 ml Eisessig in 5 ml Toluol zum gelösten Aminoxyd hinzugefügt; es wurde weiter erhitzt, bis die berechnete Menge Wasser (0,36 ml) nach etwa 1–1½ Stunden entfernt worden war. Beim Abkühlen (bei o-Vanillin schon während der Reaktion) schied sich ein Teil des Kondensationsproduktes ab; die Ausbeuten konnten durch Einengen der Lösungen erhöht werden (s. Tab. 5).

2-(4'-Methoxy-styryl)-4-chlor-chinolin-N-oxyd

2 (0,006 Mol) 2-(4'-Methoxy-styryl)-4-nitro-chinolin-N-oxyd wurden mit 20 ml Äthanol unter gleichzeitigem Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung kristallisierte das Hydrochlorid aus.

Orangerote Nadeln (Äthanol): Fp. 200°; Ausbeute: 1,45 g (69,3% d. Th.)

$C_{18}H_{15}Cl_2NO_2$ (348,2) ber. N 4,02% gef. N 3,88%

Tabelle 6

2-Styryl-4-alkoxy-chinolin-N-oxyde

	2-Styryl- 4-methoxy- chinolin- N-oxyd	2-Styryl- 4-äthoxy- chinolin- N-oxyd	2-Styryl- 4-n-propoxy- chinolin- N-oxyd
Summenformel	$C_{18}H_{15}NO_2$	$C_{19}H_{17}NO_2$	$C_{20}H_{19}NO_2$
Molekulargewicht	277,3	291,4	305,4
Fp.	145°	137°	151°
Umkristallisiert aus	Methanol	Aceton	Aceton
Aussehen	gelbe Säulen	gelbe Nadeln	gelbe Nadeln
Ausbeute	0,7 g (80,3%)	0,55 g (60,0%)	0,4 g (41,7%)
% N ber.	5,05	4,81	4,59
% N gef.	5,02	4,69	4,36

2-Styryl-4-alkoxy-chinolin-N-oxyde

1 g (0,0034 Mol) 2-Styryl-4-chlor-chinolin-N-oxyd-hydrochlorid wurde mit der Lösung von 0,5 g Natrium (200% Überschuß) in 40 ml des betreffenden Alkohols 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Die Methoxyverbindung kristallisierte nach Abkühlen der Reaktionslösung aus; die übrigen homologen Derivate wurden gewonnen, indem der Alkohol im Vakuum abdestilliert und das Alkoholat mit Wasser herausgelöst wurde (Ergebnisse der Versuche sind in Tab. 6 zusammengestellt).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Februar 1962.