

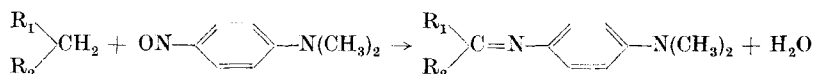
**Azomethine aus Pyridyl- und Chinolyl-acetonitrilen
und p-Nitroso-N.N-bis-(β-chloräthyl)-anilin
bzw. p-Nitroso-N.N-bis-(β-hydroxyäthyl)-anilin**

VON WERNER SCHULZE

Inhaltsübersicht

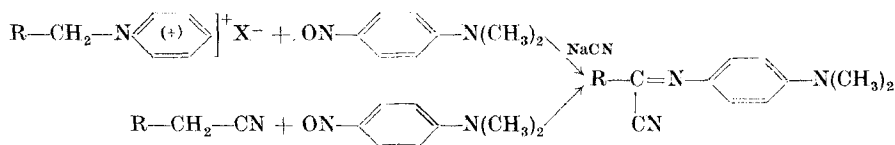
Durch Reaktion verschiedener Pyridyl- und Chinolyl-acetonitrile mit p-Nitroso-N.N-bis-(β-chloräthyl)-anilin und mit p-Nitroso-N.N-bis-(β-hydroxyäthyl)-anilin werden die entsprechenden Azomethine hergestellt. Diese Azomethine werden in den meisten Fällen auch durch Umsetzung der betreffenden 1-(Pyridylmethyl)-bzw. 1-(Chinolylmethyl)-pyridiniumsalze mit den Nitroverbindungen und Natriumcyanid erhalten.

Bekanntlich reagieren verschiedene stark aktivierte Methylengruppen in Gegenwart katalytischer Mengen einer Base mit p-Nitroso-N.N-dimethylanilin unter Bildung von Azomethinen:



Dieser Reaktion sind auch solche Derivate des Acetonitrils zugänglich, die außer der CN-Gruppe noch eine weitere elektronensaugende Gruppe besitzen, z. B. Malodinitril, Cyanacetamid, Cyanessigester, Benzylcyanid²⁾.

Weiterhin ist bekannt, daß die Umsetzung von 1-(Arylmethyl)-pyridiniumsalzen mit p-Nitroso-N.N-dimethylanilin und Natriumcyanid zu den gleichen Produkten führt wie die Reaktion der analogen Arylacetonitrile mit der Nitroverbindung³⁾⁴⁾.



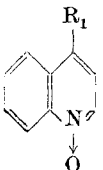
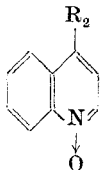
¹⁾ Teil II s. J. prakt. Chem. [4] **17**, 24 (1962).

²⁾ P. EHRLICH u. F. SACHS, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 2341 (1899).

³⁾ F. KRÖHNKE, Angew. Chem. **65**, 615 (1953); F. KRÖHNKE u. G. KRÖHNKE, Chem. Ber. **91**, 1474 (1958).

⁴⁾ F. KRÖHNKE u. K. F. GROSS, Chem. Ber. **92**, 22 (1959).

Lfd. Nr.	Strukturformel	Darstellungsmethode	Lfd. Nr.	Strukturformel	Darstellungsmethode
I		A	X		A
II		A (B)	XI		A, B
III		A	XII		A, B
IV		A	XIII		A, B
V		A (B)	XIV		A, B
VI		A, B	XV		B
VII		A	XVI		B
VIII		A	XVII		B
IX		A	XVIII		B

Lfd. Nr.	Strukturformel	Darstellungs- methode	Lfd. Nr.	Strukturformel	Darstellungs- methode
XIX		B	XX		B
	$R_1 = \begin{array}{c} \text{---C=N---} \\ \\ \text{CN} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{Cl} \end{array}$			A. Reaktion der Nitrosoverbindung mit dem substituierten Acetonitril	
	$R_2 = \begin{array}{c} \text{---C=N---} \\ \\ \text{CN} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{OH} \end{array}$			B. Reaktion der Nitrosoverbindung mit dem Pyridiniumsalz und NaCN	

In dieser Arbeit sollen analoge Umsetzungen mit p-Nitroso-N,N-bis-(β -chloräthyl)-anilin beschrieben werden, mit denen der Zweck verfolgt wird, neue cytostatisch aktive Stickstofflost-Verbindungen zu gewinnen. Wiederum wurden zum Vergleich der cytostatischen Wirksamkeiten auch die analogen Verbindungen mit einer N,N-Bis-(β -hydroxyäthyl)-amino-Gruppe an Stelle einer N,N-Bis-(β -chloräthyl)-amino-Gruppe hergestellt.

Die Tabelle gibt eine Übersicht über die dargestellten Verbindungen. In mehreren Fällen wurde sowohl das substituierte Acetonitril (Methode A) wie das entsprechende Pyridiniumsalz + NaCN (Methode B) mit den Nitrosoverbindungen umgesetzt, um die Identität beider Reaktionsprodukte zu überprüfen.

In einigen Fällen verlief die Reaktion B wesentlich ungünstiger als die Reaktion A. So konnten die Verbindungen I, VII und VIII nach der Methode B nicht erhalten oder zumindest nicht isoliert werden, und die Verbindungen II und V entstanden nur in sehr geringer Ausbeute und in stark verunreinigtem Zustande. Bei der Reaktion von 1-Methyl-2-(pyridinio-methyl)-chinoliniumdijodid⁴⁾ mit den Nitrosoanilinen und NaCN entstand, auch bei Abwesenheit von Wasser, nur 1-Methyl-2-(pyridinio-methylen)-1,2-dihydrochinolin-jodid⁴⁾. Mit 1-Methyl-4-(pyridinio-methyl)-chinoliniumdijodid⁴⁾ bildeten sich undefinierte, stickstoffärmere Produkte.

Experimenteller Teil

Pyridyl-acetonitrile

Die für die Herstellung der Pyridyl-acetonitrile üblicherweise angewendete Reaktion der Chlormethylpyridine mit Natriumcyanid oder Kaliumcyanid in wäßrigem Alkohol wurde vorteilhaft in Dimethylsulfoxyd durchgeführt.

Pyridyl-(2)-acetonitril

40 g 2-Chlormethylpyridin-hydrochlorid werden in 120 ml Dimethylsulfoxyd möglichst bei Zimmertemperatur gelöst und innerhalb 1½ bis 2 Stunden unter Rühren zu einer Suspension von 32 g fein gepulvertem Natriumcyanid in 100 ml Dimethylsulfoxyd getropft (Abzug!). Die Temperatur soll dabei 40° nicht übersteigen. Die Mischung wird noch 2½ Stunden bei 30–40° gehalten und dann mit einer Lösung von 400 g K₂CO₃ in 1200 ml Wasser und mit 30 ml 40proz. Kalilauge versetzt. Die homogene Mischung (falls sich noch 2 Schichten bilden, wird noch etwas Wasser zugesetzt) wird etwa 8mal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherextrakte werden mit Na₂SO₄ getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wird fraktioniert. Ausbeute 25 g (87% d. Th.), Kp.₁₃ 118–120°.

Pyridyl-(2)-acetonitril-jodmethylat

Aus 5 g des Nitrils wurden nach 1½stündigem Erhitzen mit Methyljodid am Rückfluß 3 g (27% d. Th.) des Jodmethylats erhalten. Aus Methanol fast farblose Kristalle vom Schmp. 204–205°.

C₈H₉JN₂ (260,1) ber.: N 10,78; J 48,80;
gef.: N 10,94; J 47,88.

Pyridyl-(3)-acetonitril

Aus 3-Chlormethylpyridin-hydrochlorid analog der 2-Verbindung. Ausbeute 21 g (73% d. Th.), Kp.₁₅ 143–145°.

Pyridyl-(3)-acetonitril-jodmethylat

Aus dem Nitril und Methyljodid unter anfänglichem Kühlen in praktisch quantitativer Ausbeute. Aus absolutem Äthanol fahlgelbe Kristalle vom Schmp. 120–121°.

Pyridyl-(4)-acetonitril

Aus 4-Chlormethylpyridin-hydrochlorid analog der 2-Verbindung. Ausbeute 13 g (45% d. Th.), Kp.₁₈ 145°, Schmp. etwa 40°.

Pyridyl-(4)-acetonitril-jodmethylat

Aus dem Nitril durch einstündiges Erhitzen mit Methyljodid am Rückfluß. Ausbeute 70% d. Th. Aus Äthanol schwach blaugrau gefärbte Kristalle vom Schmp. 156–158°.

1-[Chinoly-1-oxyl-(2)-methyl]-pyridiniumjodid

10 g Chinaldin-N-oxyl werden in 60 ml trockenem Pyridin gelöst, dann wird eine Lösung von 16 g Jod in 30 ml trockenem Pyridin hinzugefügt und das Gemisch unter Rühren 3 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Man läßt über Nacht stehen, saugt die ausgeschiedenen Kristalle ab und wäscht mit Pyridin. Ausbeute 19 g (80% d. Th.). Aus wäßrigem Methanol hellgelbe Kristalle. Schmp. 192° (Zers.).

C₁₅H₁₃JN₂O (364,2) ber.: C 49,47; H 3,60; N 7,69; J 34,85;
gef.: C 49,61; H 3,76; N 7,72; J 34,82.

1-[Chinolyl-1-oxyl-(4)-methyl]-pyridiniumjodid

Aus Lepidin-N-oxyl analog der vorstehenden Verbindung. Ausbeute 65% d. Th. Aus wäßrigem Methanol fast farblose Kristalle. Schmp. 196–197° (Zers.). Die Verbindung kristallisiert mit 1 Mol Kristallwasser.

$C_{15}H_{13}N_2O \cdot H_2O$ (382,2) ber.: C 47,13; H 3,96; N 7,33; J 33,21;
gef.: C 47,31; H 4,01; N 7,47; J 33,20.

[p-Bis-(β-chloräthyl)-aminophenylimino]-[pyridyl-(2)]-acetonitril (I)

a) 2,5 g p-Nitroso-N.N-bis-(β-chloräthyl)-anilin (C) und 1,2 g Pyridyl-(2)-acetonitril werden in 25 ml Äthanol gelöst. Zu der Mischung wird ein Tropfen 40proz. Kalilauge gegeben. Die Lösung färbt sich sofort rotbraun, und es scheidet sich ein dunkelroter Teer ab, der nach längerem Stehen (etwa 2 Tage) kristallisiert. Ausbeute 2,5 g (72% d. Th.). Zur Reinigung wird das Produkt in wenig Aceton gelöst und nach Zugabe von Methanol in der Wärme mit Aktivkohle behandelt. Beim Kühlen der Lösung kristallisiert I in Form bräunlichgelber Nadeln aus. Schmp. 96–97° (Umlagerung bei etwa 80°).

$C_{17}H_{16}Cl_2N_4$ (347,2) ber.: C 58,80; H 4,65; N 16,14; Cl 20,43;
gef.: C 58,90; H 4,65; N 16,21; Cl 20,09.

b) Aus 2-(Pyridinio-methyl)-pyridinium-dichlorid⁴), C und Natriumcyanid wurde nur ein Teer erhalten, der nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

[p-Bis(β-hydroxyäthyl)-aminophenylimino]-[pyridyl-(2)]-acetonitril (II)

a) 2,1 g p-Nitroso-N.N-bis-(β-hydroxyäthyl)-anilin (D) und 1,2 g Pyridyl-(2)-acetonitril werden in 30 ml Äthanol gelöst. Die Mischung wird mit 1 Tropfen 40proz. Kalilauge versetzt und die rote Reaktionslösung nach 10 Minuten mit 70 ml Wasser verdünnt. Der ausgefallene dunkelrote Teer kristallisiert beim Reiben. Ausbeute 2,5 g (80% d. Th.). Aus wenig n-Butanol rote bis braunrote kurze Nadelchen. Schmp. 125–128° (vorher Umwandlung).

$C_{17}H_{18}N_4O_2$ (310,3) ber.: C 65,80; H 5,84; N 18,05;
gef.: C 65,86; H 5,59; N 18,08.

b) Aus 2-(Pyridinio-methyl)-pyridinium-dichlorid⁴), D und Natriumcyanid in Äthanol wurde II nur in geringer Ausbeute und stark verunreinigtem Zustande erhalten.

[p-Bis-(β-chloräthyl)-aminophenylimino]-[pyridyl-(3)]-acetonitril (III)

Aus C und Pyridyl-(3)-acetonitril analog I. Beim Reiben scheidet sich III kristallin aus der Reaktionslösung ab. Ausbeute 2,5 g (72% d. Th.). Aus Äthanol tiefgelbe bis orangene Nadelchen, mitunter auch bräunliche Kristalle. Schmp. 120°.

$C_{17}H_{16}Cl_2N_4$ (347,2) ber.: C 58,80; H 4,65; N 16,14; Cl 20,43;
gef.: C 58,81; H 4,74; N 16,10; Cl 19,89.

[p-Bis-(β-hydroxyäthyl)-aminophenylimino]-[pyridyl-(3)]-acetonitril (IV)

Aus D und Pyridyl-(3)-acetonitril analog II. Ausbeute 2,5 g (80% d. Th.). Aus Aceton dunkelrote bis bräunlichrote derbe Nadeln. Schmp. 131°.

$C_{17}H_{18}N_4O_2$ (310,3) ber.: C 65,80; H 5,84; N 18,05;
gef.: C 65,78; H 5,85; N 17,95.

[p-Bis-(β -chloräthyl)-aminophenylimino]-[pyridyl-(4)]-acetonitril (V)

a) Aus C und Pyridyl-(4)-acetonitril analog III. Aus der Reaktionslösung scheidet sich rasch ein Kristallbrei aus. Ausbeute 3 g (85% d. Th.). Bräunlichorangene Kristalle aus Methanol. Schmp. 149–150°.

$C_{17}H_{16}Cl_2N_4$ (347,2) ber.: C 58,80; H 4,65; N 16,14; Cl 20,43;
gef.: C 59,12; H 4,59; N 16,24; Cl 20,32.

b) Aus 4-[4-(Pyridinio-methyl)-pyridinio-methyl]-pyridiniumtrichlorid⁴⁾, C und Natriumcyanid in Äthanol wurde V nur in geringer Ausbeute und stark verunreinigtem Zustande gewonnen.

[p-Bis-(β -hydroxyäthyl)-aminophenylimino]-[pyridyl-(4)]-acetonitril (VI)

a) Aus D und Pyridyl-(4)-acetonitril analog IV. Ausbeute 2,5 g (80% d. Th.). Aus Aceton dunkelrote feine Nadeln, Schmp. 167–168°.

$C_{17}H_{18}N_4O_2$ (310,3) ber.: C 65,80; H 5,84; N 18,05;
gef.: C 65,80; H 5,92; N 17,63.

b) 3,7 g 4-[4-(Pyridinio-methyl)-pyridinio-methyl]-pyridinium-trichlorid⁴⁾ werden in einer Lösung von 4,2 g D in 60 ml Äthanol suspendiert. Unter Rühren wird eine Lösung von 2,5 g Natriumcyanid in 20 ml Wasser zugegeben. Nach weiterem 1stündigem Rühren wird mit 250 ml Wasser versetzt. Man läßt einige Zeit stehen und saugt das ausgefallene Produkt ab. Ausbeute 1 g (16% d. Th.).

[p-Bis-(β -chloräthyl)-aminophenylimino]-[pyridyl-(2)]-acetonitril-jodmethylat (VII)

a) 2,6 g Pyridyl-(2)-acetonitril-jodmethylat werden in 100 ml Methanol in der Hitze gelöst und mit der Lösung von 2,5 g C in 25 ml Methanol vereinigt. Das Gemisch wird mit 1 Tropfen Piperidin versetzt (die Reaktion beginnt schon ohne Piperidinzusatz). Nach einigen Minuten wird die dunkelrote Lösung auf etwa -10° abgekühlt. Das sich dabei zunächst teerig abscheidende Produkt kristallisiert beim Reiben. Ausbeute 3,3 g (67% d. Th.). Die Reinigung erfolgt durch Lösen in wenig mäßig erwärmtem Methanol, Filtrieren und Auskristallisieren durch gutes Kühlen. Schwarzgrüne Kristalle vom Schmp. 154–156° (Zers.).

$C_{18}H_{19}Cl_2JN_4$ (489,2) ber.: C 44,19; H 3,91; N 11,46; J 25,95;
gef.: C 44,45; H 4,16; N 11,54; J 25,34.

b) Aus 1-Methyl-2-(pyridinio-methyl)-pyridiniumdijodid⁵⁾, C und Natriumcyanid konnte VII nicht kristallin erhalten werden.

[p-Bis-(β -hydroxyäthyl)-aminophenylimino]-[pyridyl-(2)]-acetonitril-jodmethylat (VIII)

a) 2,6 g Pyridyl-(2)-acetonitril-jodmethylat werden in 100 ml Methanol in der Hitze gelöst, mit der Lösung von 2,1 g D in 30 ml Methanol vereinigt und mit 1 Tropfen Piperidin versetzt. Nach 5 Minuten wird vorsichtig unter Reiben mit 100 ml Äther versetzt, wobei 2,6 g (57% d. Th.) des Produkts auskristallisieren. Nach dem Umfällen aus Methanol/Äther erhält man blaviolette Kristalle, die beim langsamen Aufheizen bei etwa 170°

⁵⁾ J. A. BERSON u. T. COHEN, J. Amer. chem. Soc. 78, 418 (1956).

schmelzen. Beim schnellen Aufheizen schmilzt die Substanz mitunter tiefer bei einem der mindestens 2 Umwandlungspunkte zwischen etwa 100° und 130°, ohne dann wieder zu kristallisieren.

$C_{18}H_{21}N_4O_2$ (452,3) ber.: N 12,39; J 28,07;
gef.: N 12,31; J 28,54.

b) Bei der Reaktion von 1-Methyl-2-(pyridinio-methyl)-pyridiniumdijodid⁵⁾, D und Natriumcyanid in Äthanol konnte VIII nicht isoliert werden.

[p-Bis-(β-chloräthyl)-aminophenylimino]-[pyridyl-(3)]-acetonitril-jodmethylat (IX)

2,5 g C werden in 50 ml Äthanol gelöst, dann werden 2,6 g Pyridyl-(3)-acetonitril-jodmethylat hinzugegeben und die Mischung sofort, ohne die Auflösung des Jodmethylats abzuwarten, mit 1 Tropfen Piperidin versetzt. Beim Reiben kristallisieren 4,8 g (98% d. Th.) des Produkts aus. Nach dem Umfällen durch Lösen in wenig höchstens schwach erwärmtem Dimethylformamid und Zugabe eines mehrfachen Volumens Methanol erhält man rotbraune Kristalle mit schwachem grünem Oberflächenglanz. Schmp. 203–204° (Zers.).

$C_{18}H_{19}Cl_2N_4$ (489,2) ber.: C 44,19; H 3,91; N 11,46; J 25,95;
gef.: C 44,29; H 4,13; N 11,51; J 26,31.

[p-Bis-(β-hydroxyäthyl)-aminophenylimino]-[pyridyl-(3)]-acetonitril-jodmethylat (X)

Zur Lösung von 2,1 g D in 50 ml Äthanol werden 2,6 g Pyridyl-(3)-acetonitril-jodmethylat gegeben, und die Mischung wird mit 1 Tropfen Piperidin versetzt. Beim Reiben kristallisieren 3,6 g (80% d. Th.) des Produkts aus. Nach Umfällen aus heißem Dimethylformamid/Methanol erhält man dunkelrotbraune Kristalle mit schwachem metallischem Glanz. Schmp. etwa 225° (Zers., Schmp. hängt stark von Erhitzungsgeschwindigkeit ab).

$C_{18}H_{21}N_4O_2$ (452,3) ber.: C 47,80; H 4,68; N 12,39; J 28,07;
gef.: C 47,80; H 4,73; N 12,35; J 27,66.

[p-Bis-(β-chloräthyl)-aminophenylimino]-[pyridyl-(4)]-acetonitril-jodmethylat (XI)

a) Die vereinigten Lösungen von 2,6 g Pyridyl-(4)-acetonitril-jodmethylat in 50 ml warmem Äthanol und 2,5 g C in 25 ml Äthanol werden, obwohl die Reaktion schon ohne Katalysator einsetzt, mit 1 Tropfen Piperidin versetzt. Beim Reiben kristallisieren 2,5 g (50% d. Th.) des Produkts aus. Aus wenig Dimethylformamid/Äthanol braungrüne bronze-glänzende Nadeln (größere Kristalle erscheinen rotbraun mit grünem Oberflächenglanz). Schmp. 195–196° (Zers.).

$C_{18}H_{19}Cl_2N_4$ (489,2) ber.: C 44,19; H 3,91; N 11,46; J 25,95;
gef.: C 44,54; H 3,73; N 11,50; J 26,21.

b) Zu den vereinigten Lösungen von 2,5 g C in 50 ml Äthanol und 4,4 g 1-Methyl-4-(pyridinio-methyl)-pyridinium-dijodid⁶⁾ in 10 ml Wasser wird unter Rühren eine Lösung von 1 g Natriumcyanid in 5 ml Wasser gegeben. Nach 1 Stunde Rühren wird das ausgeschiedene XI abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Ausbeute 4,8 g (97% d. Th.).

⁶⁾ F. KRÖHNKE, H. LEISTER u. I. VOGT, Chem. Ber. 90, 2792 (1957).

[p-Bis-(β -hydroxyäthyl)-aminophenylimino]-[pyridyl-(4)]-acetonitril-jodmethylat (XII)

a) Die vereinigten Lösungen von 2,6 g Pyridyl-(4)-acetonitril-jodmethylat in 50 ml Methanol und 2,1 g D in 30 ml Methanol werden mit 1 Tropfen Piperidin versetzt. Beim Reiben kristallisieren 3,5 g (78% d. Th.) XII aus. Aus Dimethylformamid/Äthanol blauviolette Kristalle vom Schmp. 218 bis 219° (Zers.).

$C_{18}H_{21}JN_4O_2$ (452,3) ber.: N 12,39; J 28,07;
gef.: N 12,31; J 28,75.

b) Zu den vereinigten Lösungen von 2,1 g D in 70 ml Äthanol und 4,4 g 1-Methyl-4-(pyridinio-methyl)-pyridinium-dijodid⁶⁾ und 10 ml Wasser wird unter Rühren eine Lösung von 1 g Natriumcyanid in 5 ml Wasser gegeben. Nach 1 Stunde saugt man ab und erhält 3 g (67% d. Th.) XII.

[p-Bis-(β -chloräthyl)-aminophenylimino]-[chinolyl-(2)]-acetonitril (XIII)

a) 0,17 g Chinolyl-(2)-acetonitril und 0,25 g C werden in einigen ml Äthanol gelöst und mit einer Spur 40proz. Kalilauge versetzt. Es tritt sofort Farbumschlag und Kristallisation ein. Ausbeute 0,35 g (90% d. Th.). Beim Umfällen aus wenig Dimethylformamid/Äthanol erhält man bräunlichorangene Plättchen vom Schmp. 150–151,5°.

$C_{21}H_{18}Cl_2N_4$ (397,3) ber.: C 63,48; H 4,57; N 14,10; Cl 17,85;
gef.: C 63,60; H 4,72; N 14,04; Cl 17,78.

b) 3,5 g 1-[Chinolyl-(2)-methyl]-pyridinium-jodid⁴⁾ werden in einer Lösung von 2,5 g C in 50 ml Äthanol suspendiert. Zu der Mischung wird unter Rühren eine Lösung von 1 g Natriumcyanid in 5 ml Wasser gegeben. Nach 1 Stunde wird der entstandene gelbe Kristallbrei abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und wie unter a) beschrieben umgefällt. Ausbeute 2 g (50% d. Th.).

[p-Bis-(β -hydroxyäthyl)-aminophenylimino]-[chinolyl-(2)]-acetonitril (XIV)

a) 0,17 g Chinolyl-(2)-acetonitril und 0,21 g D werden in etwas Äthanol gelöst und mit einer Spur 40proz. Kalilauge versetzt. Es tritt sofort Farbumschlag nach rot und Kristallisation ein. Ausbeute 0,3 g (85% d. Th.). Aus Äthanol rote Nadeln vom Schmp. 156–157°.

$C_{21}H_{20}N_4O_2$ (360,4) ber.: C 69,98; H 5,59; N 15,54;
gef.: C 70,07; H 5,50; N 15,29.

b) 3,5 g 1-[Chinolyl-(2)-methyl]-pyridiniumjodid⁴⁾ werden in einer Lösung von 2,1 g D in 50 ml Äthanol suspendiert. Zu der Mischung wird unter Rühren 1 g Natriumcyanid in 5 ml Wasser gegeben. Es tritt sofort Farbumschlag nach rot ein und nach einiger Zeit kristallisiert das Reaktionsprodukt aus. Nach 1 Stunde wird abgesaugt, man erhält 2 g (55% d. Th.) XIV.

[p-Bis-(β -chloräthyl)-aminophenylimino]-[chinolyl-(4)]-acetonitril (XV)

Analog XIII, Methode B, aus 1-[Chinolyl-(4)-methyl]-pyridiniumjodid⁴⁾. Ausbeute 3 g (75% d. Th.). Aus n-Butanol dunkelrote bis bräunlichrote Kristalle vom Schmp. 121–122°.

$C_{21}H_{18}Cl_2N_4$ (397,3) ber.: C 63,48; H 4,57; N 14,10; Cl 17,85;
gef.: C 63,46; H 4,63; N 14,10; Cl 17,80.

[p-Bis-(β -hydroxyäthyl)-aminophenylimino]-[chinolyl-(4)]-acetonitril (XVI)

Analog XIV, Methode B, aus 1-[Chinolyl-(4)-methyl]-pyridiniumjodid⁴). Die Reaktionslösung wird nach 1 Stunde auf 0° abgekühlt und vorsichtig mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Das ausgefallene rotbraune Produkt wird aus n-Butanol umkristallisiert. Ausbeute 1,5 g (43% d. Th.), rotbraune bis braunviolette Blättchen vom Schmp. 169–170,5°.

$C_{21}H_{20}N_4O_2$ (360,4) ber.: C 69,98; H 5,59; N 15,54;
gef.: C 69,77; H 5,87; N 15,49.

[p-Bis-(β -chloräthyl)-aminophenylimino]-[chinolyl-1-oxyd-(2)]-acetonitril (XVII)

Analog XIII, Methode B, aus 3,7 g 1-[Chinolyl-1-oxyd-(2)-methyl]-pyridiniumjodid. Durch Umfällen aus wenig Dimethylformamid/Äthanol erhält man 2 g (48% d. Th.) rotbraune Kristalle vom Schmp. 154–156°.

$C_{21}H_{18}Cl_2N_4O$ (413,3) ber.: C 61,02; H 4,39; N 13,56; Cl 17,16;
gef.: C 61,11; H 4,51; N 13,71; Cl 17,08.

[p-Bis-(β -hydroxyäthyl)-aminophenylimino]-[chinolyl-1-oxyd-(2)]-acetonitril (XVIII)

Analog XIV, Methode B, aus 3,7 g 1-[Chinolyl-1-oxyd-(2)-methyl]-pyridinium-jodid. Nach 1 Stunde wird die Reaktionslösung auf 0° abgekühlt und das ausgefallene XVIII abgesaugt. Ausbeute 3 g (80% d. Th.). Aus Dimethylformamid/Äthanol violette Blättchen vom Schmp. 193–195° (Zers.).

$C_{21}H_{20}N_4O_3$ (376,4) ber.: C 67,01; H 5,36; N 14,88;
gef.: C 66,92; H 5,52; N 14,84.

[p-Bis-(β -chloräthyl)-aminophenylimino]-[chinolyl-1-oxyd-(4)]-acetonitril (XIX)

Analog XVII aus 1-[Chinolyl-1-oxyd-(4)-methyl]-pyridinium-jodid. Aus Dimethylformamid 1,5 g (36% d. Th.) dunkelrote Nadeln vom Schmp. 200–202°.

$C_{21}H_{18}Cl_2N_4O$ (413,3) ber.: C 61,02; H 4,39; N 13,56; Cl 17,16;
gef.: C 60,85; H 4,53; N 13,48; Cl 17,10.

[p-Bis-(β -hydroxyäthyl)-aminophenylimino]-[chinolyl-1-oxyd-(4)]-acetonitril (XX)

Analog XVIII aus 1-[Chinolyl-1-oxyd-(4)-methyl]-pyridinium-jodid. Ausbeute 2 g (53% d. Th.). Aus Dimethylformamid/Äthanol schwarzviolette Nadeln mit grünem Glanz. Schmp.: schmilzt bei etwa 180°, kristallisiert teilweise wieder und schmilzt dann bei etwa 190°.

$C_{21}H_{20}N_4O_3$ (376,4) ber.: C 67,01; H 5,36; N 14,88;
gef.: C 66,98; H 5,24; N 14,98.

Herrn H. J. SCHMIDT danke ich für experimentelle Mitarbeit. Für die Ausführung der Elementaranalysen bin ich der Abteilung organische Analyse unseres Instituts zu Dank verpflichtet.

Jena, Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juni 1962.