

Zur Kenntnis des 2-Vinyl-chinolins. I

Über 2-Vinyl-chinolin und Additionsreaktionen an der C—C-Doppelbindung

VON GERHARD BUCHMANN UND OTTO WOLNIAK

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Zur Darstellung von 2-(β -Hydroxy-äthyl)-chinolin wird eine verbesserte Methode beschrieben und kristallin gewonnener Chinolyl-äthanol unter vermindertem Druck in Pyridinlösung zum 2-Vinyl-chinolin dehydratisiert.

Nucleophile Additionsreaktionen mit primären und sekundären aliphatischen bzw. heterocyclischen Aminen, sowie mit Mercaptanen, an der C—C-Doppelbindung verlaufen nach dem Prinzip der MICHAEL-Addition zu β -Amino- bzw. β -Merkapto-äthyl-chinolin.

Infrarotspektren von dargestellten grundlegenden C₂-substituierten Chinolinen werden diskutiert.

1. Einleitung

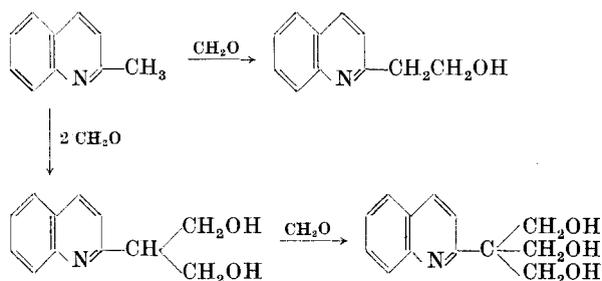
Vergleicht man die Darstellung von 2-Vinyl-chinolin mit derjenigen von 2-Vinyl-pyridin, so stellt man bei der Methylol-Reaktion mit Formaldehyd und bei der Dehydratisierung zum 2-Vinyl-Derivat beachtliche Reaktivitätsunterschiede fest; bei nucleophilen Additionsreaktionen wird eine geringere Reaktivität in der Seitenkette im Vergleich zum 2-Vinyl-pyridin beobachtet.

2. Darstellung von 2-Vinyl-chinolin

Nach W. KOENIGS¹⁾ reagiert Chinaldin mit 40proz. Formaldehydlösung in alkoholverdünnter Lösung bei Rückflußtemperatur zum 2-(β -Hydroxy-äthyl)-chinolin (Fp. 104—105 °C); werden längere Reaktionszeiten berücksichtigt, so bildet sich α -Chinolyl-propanol und aus diesem nach nochmaliger

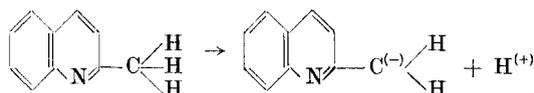
¹⁾ W. KOENIGS, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 223 (1899).

Umsetzung mit einem Formaldehydmolekel α -Chinolyl-butantriol:

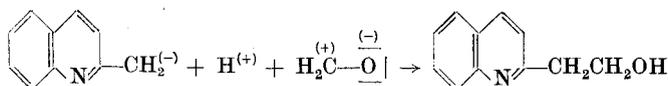


Erzielte Ausbeuten bei der Darstellung der drei Chinolylalkohole gehen aus KOENIGS Arbeit nicht hervor.

Bei der Reaktion mit Formaldehyd wird angenommen, daß im Chinaldin-Molekül durch die elektronenanziehende Wirkung des Ringstickstoffs ($-I$ -Effekt) ein geringer Teil des 2-Methyl-Derivates zum Anion und Proton ionisiert wird:



Am negativierten C-Atom der Seitenkette greift nun ein polarisiertes Formaldehyd-Molekül mit seinem C-Atom elektrophil an, so daß in erster Stufe 2-(β -Hydroxy-äthyl)-chinolin entsteht.



Im geringeren Maße sind die übrigen H-Atome der Methylgruppe ionisierbar, so daß bei weiterer Einwirkung von Formaldehyd das Propandiol- und Butantriolderivat als Nebenprodukt entstehen.

Über den Verlauf der Reaktion mit Formaldehyd wird an anderer Stelle berichtet.

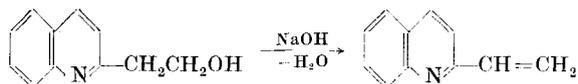
Die Methode von W. KOENIGS wird geringfügig durch G. BRYANT BACHMAN und D. DONALD MICUCCI²⁾, T. SHŌNO, S. KODAMA und R. ODA³⁾ bzw. durch M. M. KOTON und O. K. SSURNINA⁴⁾ verbessert, indem die Methylol-Reaktion auf 24 bzw. 30 Stunden ausgedehnt wird.

²⁾ G. BRYANT BACHMAN u. D. DONALD MICUCCI, J. org. chem. Soc. **70**, 2381 (1948).

³⁾ TATSUYA, SHŌNO, SHUNICHI KODAMA u. RYŌHEI ODA, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. **58**, 917 (1955).

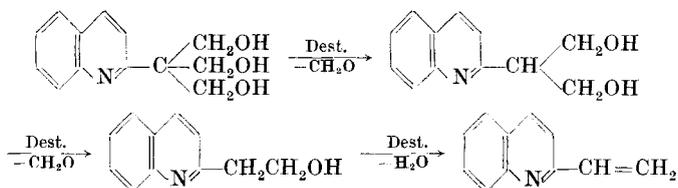
⁴⁾ M. M. KOTON u. O. K. SSURNINA, J. allg. Chem. (russ.) **27**, (89), 2974 (1957).

Auch diese Forschungsgruppen befassen sich mit der Dehydratisierung von 2-(β -Hydroxy-äthyl)-chinolin zum 2-Vinyl-chinolin, das sie mit Natriumhydroxyd in Gegenwart eines Stabilisators erhalten.



2.1. Reaktion von Chinaldin mit Formaldehyd

Unsere Methylierungsversuche mit Formalin wurden anfangs mit geringfügigen Abänderungen der Reaktionszeit und der Lösungsmittelmengen nach Angaben voranstehender Autoren durchgeführt. Die angestrebte Kristallisation des 2-(β -Hydroxy-äthyl)-chinolins gelang jedoch nach Entfernung des Lösungsmittels bei Tiefkühlung auf -80°C nicht. Bei der destillativen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes konnten etwa 50% des nicht umgesetzten Chinaldins zurückgewonnen werden, jedoch wurde bei Erhöhung der Destillationstemperatur eine wasserhaltige, gelb gefärbte, ölige Substanz im Siedebereich von $\text{Kp.}_{5/6}$ $158\text{--}171^\circ\text{C}$ erhalten, die teilweise kristallisierte; während der Destillation wurde kontinuierlich Formaldehyd abgespalten. Es ist anzunehmen, daß hierbei eine partielle Dehydratisierung des Chinolyl-äthanol und eine Zersetzung der als Nebenprodukte bei der Methylierung entstandenen Di- und Trihydroxymethyl-Verbindungen unter Formaldehydabspaltung stattfand:



Die in der Vorlage zum Teil kristallisierende Verbindung erwies sich als reines 2-(β -Hydroxy-äthyl)-chinolin; die flüssigen Fraktionen ergaben bei der Destillation über Kaliumhydroxyd 2-Vinyl-chinolin ($\text{Kp.}_{0,9/1,1}$ 96 bis 107°C), das noch verunreinigt war.

Zur Verbesserung der noch nicht befriedigenden Ausbeute und zur Erzielung reinen Chinolyl-äthanol wurde die Methylole-Reaktion mit Paraformaldehyd im Autoklaven durchgeführt. Bei mehrstündigem Erhitzen molarer Mengen Chinaldin und Paraformaldehyd, verdünnt mit dem gleichen Volumen Methanol oder n-Propanol, bei 150°C und etwa 20 atü, wurde das 2-(β -Hydroxy-äthyl)-chinolin in etwa 40proz. Ausbeute und in guter Reinheit erhalten; nach Abdestillation des Lösungsmittels kristallisierte der Chinolyl-äthanol mit einem Fp. $94\text{--}98^\circ\text{C}$ aus. Ein zusätzliches Aufpressen von Wasserstoff erwies sich unter diesen Reaktionsbedingungen als ungün-

stig. Nicht umgesetztes Chinaldin wurde mit Paraformaldehyd nach destillativer Rückgewinnung erneut der Methylol-Reaktion zugeführt.

Neben dieser unter Druck erfolgreich verlaufenden Umsetzung mit Formaldehyd wurde eine drucklose, verbesserte Methode erarbeitet, die es erlaubte, das 2-(β -Hydroxy-äthyl)-chinolin als besonders reine, kristalline Substanz, die für die Dehydratisierungsreaktion sehr geeignet war, darzustellen.

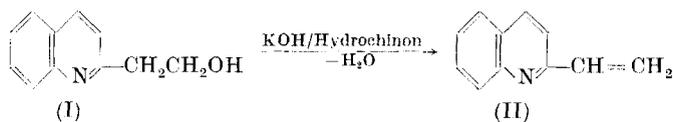
Damit sich die Diol- bzw. Triol-Verbindung als Nebenprodukte nicht bilden konnten, wurde Chinaldin (rein) oder aus vorangehenden Versuchen zurückgewonnenes Chinaldin mit Paraformaldehyd im Unterschuß durch mehrstündiges Erhitzen in einem Dioxan-Wassergemisch umgesetzt. Bei dieser Methode wurde nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ein 2-(β -Hydroxy-äthyl)-chinolin als reines Kristallisat (Fp. 95–103°C) in etwa 50proz. Ausbeute erhalten.

Bei der Aufarbeitung von zurückgewonnenem stark verfärbtem Chinaldin wurde festgestellt, daß eine methanolische Verdünnung der Chinolin-Base in Gegenwart von wenig Paraformaldehyd nach dreistündigem Erhitzen, nach Filtration über A-Kohle und schließlich als Destillat eine farblose Chinaldinfraktion ergab, die sich nach längerem Stehen an der Luft (mehrere Wochen) nicht verfärbte.

Wesentlich für eine optimale Umsetzung ist, daß die Reaktionslösung fünf Stunden lang nur auf 75°C erwärmt wird, damit der Paraformaldehyd vollständig gelöst wird; bei 100–105°C wird die Reaktion dann zu Ende geführt; ein mit Tetrachlorkohlenstoff versetzter Destillationsrückstand kristallisierte als reiner Chinolylalkohol aus.

2.2. Dehydratisierung von 2-(β -Hydroxy-äthyl)-chinolin zu 2-Vinyl-chinolin

Aus reinem 2-(β -Hydroxy-äthyl)-chinolin ließen sich bei der Dehydratisierung mit Kaliumhydroxyd in Gegenwart von Hydrochinon Ausbeuten an 2-Vinyl-chinolin bis zu etwa 70% erzielen.



Zusätze von Pyridin und Dimethylanilin katalysierten vermutlich die Wasserabspaltung; als Stabilisatoren wirkten Hydrochinon und Phenyl- β -naphthylamin am besten.

Dehydratisierungen im sauren Medium, wie in Eisessig und in Schwefelsäure bzw. mit Kaliumacetat, mit Kaliumhydrogensulfat und mit Phthalsäureanhydrid, verliefen ohne Erfolg. Umsetzungen mit Kalium- oder Na-

triumhydroxyd in Gegenwart katalytischer Mengen Dimethylformamid, Eisessig, Phosphorsäure, Phosphorperoxyd oder Triton B beeinflussten den Verlauf der Reaktion nicht.

Im Verlaufe dieser Arbeiten wurde auch die katalytische Dehydratisierung des Chinolyl-äthanol in der Gasphase über Aluminiumoxyd untersucht; es konnte nur geringfügige Wasserabspaltung, die den Dehydratisierungsvorgang anzeigte, beobachtet werden; der Hauptanteil des durchgesetzten Chinolyl-äthanol verharzte.

Die Anwendung hocho siedender Mineralöle (u. a. auch Paraffinum liquidum) führte zu Ausbeuten um 55%, jedoch ist diese Art der Dehydratisierung wegen starken Schäumens der Wasser—Öl-Emulsion sehr zeitraubend.

Als prinzipiell durchführbar ist die Dehydratisierung unter Druck im Autoklaven zu betrachten; ein nicht auskristallisierender Chinolyl-äthanol-Ansatz wurde mit Kaliumhydroxyd in benzolischer Lösung nach zweistündigem Erhitzen bei 130°C (Druck < 20 atü) dehydratisiert; neben Chinaldin wurde zu gleichem Anteil 2-Vinyl-chinolin erhalten.

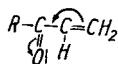
3. Die nucleophile Addition von Aminen und Mercaptanen an die C—C-Doppelbindung

2-(β-Dialkyl-amino-äthyl)-chinoline können nach MANNICH aus Chinaldin, Formaldehyd und aus den entsprechenden sekundären Aminen dargestellt werden⁵⁾⁶⁾⁷⁾.

Diese Umsetzungen führen außer derjenigen mit Piperidin zu geringen Ausbeuten, und einige der Amino-äthyl-chinoline lassen sich nur über die Pikrate isolieren.

2-Vinyl-chinolin läßt sich für die Darstellung von Amino-äthyl-chinolinen unter Variation der nucleophilen Reaktionskomponenten verwenden; primäre, sekundäre offenkettige und cyclische Amine können mit Erfolg für Additionsreaktionen herangezogen werden. Auch Mercaptane aliphatischer und aromatischer Struktur sind dieser nucleophilen Additionsreaktion zugänglich.

Die elektronenanziehende Wirkung des Ringstickstoffatoms ist vergleichbar mit derjenigen einer Carbonylgruppe in einem α,β-ungesättigten Keton. Somit sind Reaktionen nach dem Prinzip der MICHAEL-Addition am

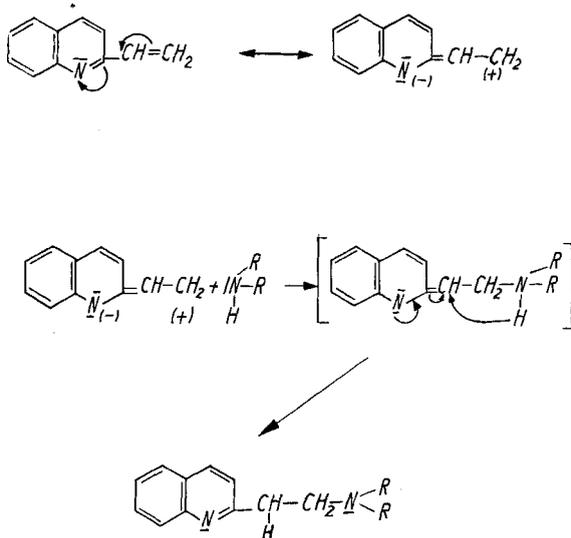


5) W. O. KERMAK u. W. MUIR, J. chem. Soc. (London) 1931, 3089.

6) V. BOEKELHEIDE u. G. MARINETTI, J. Amer. chem. Soc. 73, 4015 (1951).

7) E. P. ADAMS, F. P. DOYLE u. J. H. C. NAYLER, J. chem. Soc. (London) 1957, 3066.

2-Vinyl-chinolin-Molekül zu erwarten, da das N-Atom wie eine C=O-Gruppe mit der C=C-Doppelbindung der Seitenkette konjugiert vorliegt.



Das β -ständige C-Atom der Seitenkette wird durch die elektronenanziehende Wirkung des Ringstickstoffs positiviert, so daß dort im Primärschritt (β -Angriff) nucleophile Agenzien, wie Amine und Mercaptane, angreifen können.

Es werden folgende Amine addiert: *n*-Propylamin (III), Diäthylamin (IV), Isohexylamin (V), β -Methyl-*i*-amylamin (VI), Hexamethylenimin (VII), Pyrrolidin (VIII), Piperidin (IX), 4-*n*-Propyl-piperidin (X), Morpholin (XI), β -Äthanolamin (XII).

Die Addition von Aminen verläuft ähnlich, wie es PROFFT⁸⁾ 9) am 2-Vinylpyridin beobachtete. Wenn das Amin im geringen Überschuß bei Gegenwart katalytischer Mengen Eisessig erhitzt wird, ist die Reaktion nach wenigen Stunden beendet. Primäre Amine reagieren langsamer als sekundäre; Piperidine setzen sich weniger gut um als Dialkylamine.

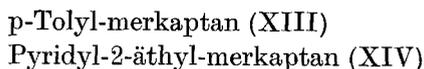
Zur Erzielung eines möglichst vollständigen Umsatzes von 2-Vinylchinolin wurde die Aminkomponente in der doppelten molaren Menge eingesetzt; Verlängerung der Reaktionszeit auf etwa 25 Stunden wirkte sich ebenfalls günstig auf den Verlauf der Reaktion aus.

Eine Protonierung des N-Atoms beeinflusste die Aktivität der Doppelbindung nicht; die verwendeten Agenzien zeigten ohnehin starke nucleophile Eigenschaften.

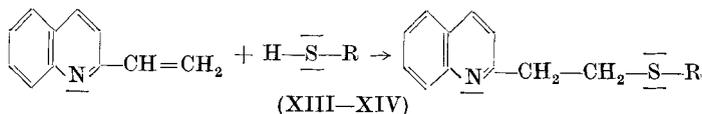
⁸⁾ E. PROFFT, J. prakt. Chem. [4] 4, 19 (1956).

⁹⁾ E. PROFFT u. Mitarbeiter, Z. Chem. 1, 19 (1961).

Es wurden folgende Mercaptane addiert:



Die aliphatisch verknüpfte Thiolgruppe am Pyridinringsystem zeigte eine geringere Aktivität als diejenige am aromatischen Ring.



4. Diskussion der Infrarotspektren von 2-Vinyl-chinolin und β -substituierter 2-Äthyl-chinoline

Mit einem UR 10 wurden Übersichtsspektren von Chinaldin, 2-Vinyl-chinolin, 2-(β -Pyrrolidyl)-äthyl-chinolin und von 2-(p-Tolyl-merkapto)-äthyl-chinolin aufgenommen (s. Abb. 1—4).

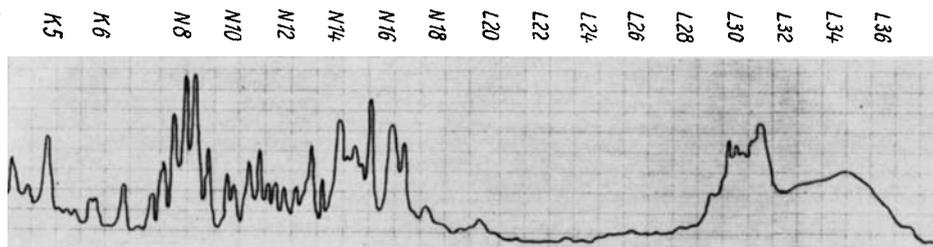


Abb. 1. Infrarotspektrum von Chinaldin

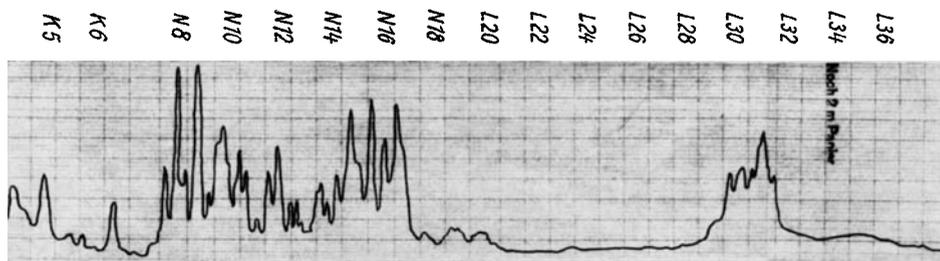


Abb. 2. Infrarotspektrum von 2-Vinyl-chinolin

Chinaldin und C_2 -substituierte Chinoline werden entsprechend der Anelierung des Pyridinringes mit Benzol und dem tert. N-Atom, das als Substituent zu bewerten ist, als 1,2-di- bzw. 1,2,3,4-tetrasubstituierte Benzolderivate aufgefaßt. Die hierfür charakteristischen Banden werden in der folgenden Tabelle (s. Tab. 1) zusammengestellt.

Vergleicht man die Spektren des Chinaldins und des 2-Vinyl-chinolins, so stellt man im Bereich der CH-Deformationsschwingungen im Spektrum des 2-Vinyl-Derivates zwei starke Banden bei 996 cm^{-1} und bei 910 cm^{-1} fest; die erste Bande betrifft die Wasserstoffdeformationsschwingung der $-\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppierung, und letztere charakterisiert die Waggingschwin-



Abb. 3. Infrarotspektrum von 2-(β -Pyrrolidyl)-äthyl-chinolin

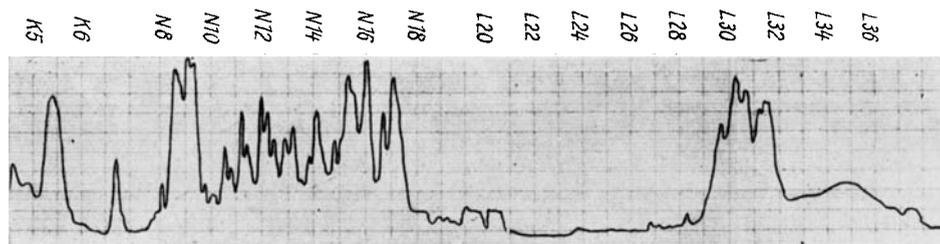


Abb. 4. Infrarotspektrum von 2-(p-Tolyl-merkapt)-äthyl-chinolin

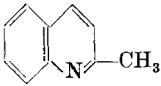
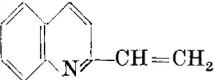
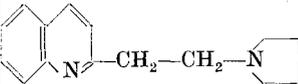
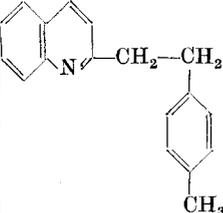
gung der Wasserstoffatome in der $=\text{CH}_2$ -Gruppe; die Bande bei 910 cm^{-1} ist für den Nachweis von 2-Vinyl-chinolin in chinaldinhaltigen Fraktionen die wichtigste, da sie auch quantitative Aussagen gestattet. Zwei Banden mittlerer bis schwacher Intensität sind zwischen $1800\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$ (1823 cm^{-1}) sichtbar; man nimmt an, daß dieser Bereich durch Oberschwingungen der beiden Frequenzen 910 cm^{-1} bzw. 990 cm^{-1} verursacht wird.

Die 1,2-, 1,4- und 1,2,3,4-tetrasubstituierten Strukturelemente lassen sich sehr gut im Bereich der CH-Waggingschwingungen feststellen. Das $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Zwischenglied wird im allgemeinen dem Spektralbereich um $1430\text{--}1435\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet, wie es auch die Aufnahmen ähnlich substituierter von uns dargestellter Chinolinverbindungen zeigten¹⁰⁾.

Für den Pyrrolidylring wird eine Bandengruppe im Bereich von 2720 bis 2820 cm^{-1} angeführt, so daß die Banden bei 2740 und 2800 cm^{-1} für dieses heterocyclische Ringsystem zutreffen können.

¹⁰⁾ L. J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, S. 205 (1955).

Tabelle 1
Zuordnungen für C₂-substituierte Chinoline

Lfd. Nr.	Verbindung	Strukturelement Zuordnung	Wellenzahl cm ⁻¹
1	Chinaldin 	1,2-disubstituiertes Benzolderivat 1,2,3,4-tetrasubstituiertes Benzolderivat	750, 1078 1108 792 823
2	2-Vinyl-chinolin 	—CH=CH ₂ 1,2-disubstituiertes Benzolderivat 1,2,3,4-tetrasubstituiertes Benzolderivat	910/996, 1823, 1852 720; 768 835
3	2-(β-Pyrrolidyl)-äthyl-chinolin 	—CH ₂ —CH ₂ — C—N-Bindung Pyrrolidyl- 1,2-disubstit. 1,2,3,4-tetrasubst.	1435 1060 2740 2800 760, 1122 790
4	2-(p-Tolyl-merkapt)-äthyl-chinolin 	—CH ₂ —CH ₂ — 1,2-disubstit. 1,4-disubstit. 1,2,3,4-tetrasubst. C—S-Bindung	1433 758, 1097 810, 830 1097, 1120 1185, 1218 810 640

Das Spektrum von 2-(p-Tolyl-merkapt)-äthyl-chinolin läßt eine Bande der C—S-Valenzschwingung bei 640 cm⁻¹ erkennen, die nur als schwache Absorption erscheint; ähnliche Feststellungen ergaben sich in früheren Arbeiten (600—700 cm⁻¹) bei Alkylchinolyl-thioäthern¹¹⁾.

5. Experimentelle Ergebnisse

5.1. 2-(β-Hydroxy-äthyl)-chinolin (I)

5.1.1. In einem rostfreien Schüttelautoklaven werden 250,0 g (1,745 Mol) Chinaldin mit 500 ml Tetrahydrofuran und mit 60,0 g (2 Mol) Paraformaldehyd vermischt. Diese

¹¹⁾ G. BUCHMANN u. R. SCHMUCK, Wiss. Z. d. TH f. Chemie Leuna-Merseburg **4**, 227 (1961/62); J. prakt. Chem. [4] **17**, 314 (1962).

Mischung wird 4 Stunden bei 150 °C und 3–5 atü erhitzt. Nach Abkühlung des Autoklaven wird das Reaktionsgemisch herausgesaugt und das Lösungsmittel durch Destillation im Vakuum entfernt. Aus dem zurückbleibenden, rotbraun gefärbten, viskosen Destillationsrückstand kristallisiert nach etwa 10 Stunden das 2-(β -Hydroxy-äthyl)-chinolin aus, es wird abgesaugt und mit eisgekühltem Benzin (Kp. 120–140 °C) zur Entfernung noch anhaftenden Chinaldins nachgewaschen. Fp. 95–103°.

Ausbeute: 172,0 g (56,9% d. Th.).

Aus dem Filtrat werden durch Destillation 101 g des nicht umgesetzten Chinaldins zurückgewonnen, das für weitere Umsetzungen verwendet werden kann.

Bei Verwendung von 250 ml Äthanol bzw. 350 ml Methanol als Verdünnungsmittel liegen die Ausbeuten bei 39,7 bzw. 51,6% d. Th.

5.12. 706,0 g (4,87 Mol) zurückgewonnenes Chinaldin (vermischt mit wenig Hydroxy-äthyl-derivat) werden mit 160 ml Dioxan, 40 ml Wasser und mit 100 g (3,3 Mol) Paraformaldehyd unter Rühren 5 Stunden bei 75 °C erwärmt, wobei der Paraformaldehyd gelöst wird; die Reaktionslösung wird unter Temperaturerhöhung auf etwa 105 °C weitere 20 Stunden gerührt, das Lösungsmittel gemeinsam mit nicht umgesetztem Chinaldin im Vakuum abdestilliert und der Destillationsrückstand der Kristallisation unterworfen. Zur vollständigen Abtrennung des Kristallisates wird der hellgelbe Kristallbrei mit dem gleichen Volumen Tetrachlorkohlenstoff versetzt und abgesaugt. Fp. 96–101 °C.

Ausbeute: 160 g (47,0% d. Th.).

Es werden 425 g Chinaldin zurückgewonnen.

5.2. 2-Vinyl-chinolin (II)

5.21. 19,0 g (0,11 Mol) 2-(β -Hydroxy-äthyl)-chinolin und 3,5 g (0,06 Mol) gepulverten Kaliumhydroxyds, vermischt mit 0,1 g (0,0005 Mol) Phenyl- β -naphthylamin werden sehr langsam erhitzt und bis zum Kp.₂ 130 °C destilliert. Das Destillat wird in Äther gelöst, die ätherische Schicht vom Wasser getrennt und diese mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet; nach Abdestillation des Äthers wird der Rückstand über wenig festem Kaliumhydroxyd rektifiziert; Kp._{0,8} 91–92 °C; n_D^{20} 1,6461.

Ausbeute: 11,6 g (68,1% d. h.).

Das erhaltene 2-Vinyl-chinolin ist eine ölige, intensiv gelb gefärbte Substanz, die einen chinaldinähnlichen Geruch aufweist; bei Raumtemperatur färbt sie sich bald dunkelbraun. Diese Veränderung wird durch einen geringen Zusatz von Hydrochinon und bei Aufbewahrung unter Kühlung für längere Zeit verhindert.

5.22. Ein Gemisch von 66,0 g (0,38 Mol) 2-(β -Hydroxy-äthyl)-chinolin, 10 ml Pyridin, 5,0 g (0,09 Mol) Kaliumhydroxyd und 0,5 g (0,005 Mol) Hydrochinon werden 30 Minuten bei 80–90 Torr und 50 °C dehydratisiert und anschließend destilliert.

Das Destillat wird nach 5.21. aufgearbeitet.

Kp._{1,1} 103–108 °C; n_D^{20} 1,6456.

Ausbeute: 32,5 g (55,0% d. Th.).

5.3. 2-(β -N-n-Propyl-amino-äthyl)-chinolin (III)

30,0 g (0,51 Mol) n-Propylamin werden mit 11,0 g (0,071 Mol) 2-Vinyl-chinolin 10 Stunden erhitzt und durch fraktionierte Destillation aufgearbeitet.

Kp._{0,3} 118–122 °C; n_D^{20} 1,5972.

Ausbeute: 7,0 g (46,0% d. Th.).

Analyse: C₁₄H₁₈N₂ (214,3) ber.: C 78,46%; H 8,46%; N 13,07%;
gef.: C 78,35%; H 8,11%; N 12,34%.

Folgende Verbindungen wurden entsprechend voranstehender Vorschrift erhalten (s. Tab. 2):

Tabelle 2

Lfd. Nr.	Verbindung	Formel Molgewicht	Reaktions- dauer	Kp. °C/Torr n_D^{20}	Fp. °C	Berechnet Gefunden			Aus- beute % d. Th.
						% C	% H	% N	
1	2-(β -Diäthyl- amino-äthyl)- chinolin(IV)	$C_{15}H_{20}N_2$ 228,3	12 Stunden Rückfluß	157–158,5° 5 Torr n_D^{20} 1,5712		78,89 78,98	8,82 8,84	12,27 12,59	62,2
2	2-(β -Isohexyl- amino-äthyl)- chinolin(V)	$C_{17}H_{24}N_2$ 256,4	9 Stunden Rückfluß	181° 2,1 Torr n_D^{20} 1,5762				10,92 10,92	28,0
3	2-(β -Hexamethyl- len-imino-äthyl)- chinolin(VII)	$C_{17}H_{22}N_2$ 254,4	17 Stunden Rückfluß	169–171° 1,2 Torr n_D^{20} 1,5852				11,01 11,20	42,7
4	2-(β -Pyrro- lidyl-äthyl)- chinolin(VIII)	$C_{15}H_{18}N_2$ 226,3	9 Stunden Rückfluß	146–148° 0,4 Torr n_D^{20} 1,5941	58 — 59	74,34 74,50	7,48 7,50	11,56 11,45	82,2
5	2-(β -Piperidyl- äthyl)-chinolin (IX)	$C_{16}H_{20}N_2$ 240,3	20 Stunden Rückfluß	151° 0,3 Torr n_D^{20} 1,5882		79,95 80,45	8,39 8,41	11,65 11,05	57,4
6	2-(β -4'-n-propyl- piperidyl-äthyl)- chinolin(X)	$C_{19}H_{26}N_2$ 282,4	6 Stunden Rückfluß	140–144° 0,6 Torr n_D^{20} 1,5835				9,92 9,88	45,5

5.4. 2-(β -Morpholiny-äthyl)-chinolin (XI)

20,0 g (0,24 Mol) Morpholin und 15,5 g (0,1 Mol) 2-Vinyl-chinolin werden vermischt und 36 Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt; zur Vervollständigung der Reaktion wird 11 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend durch fraktionierte Destillation aufgearbeitet.

Kp._{0,4} 147–148 °C; n_D^{20} 1,5942; Fp. 51–52 °C.

Ausbeute: 19,9 g (82,2% d. Th.).

Analyse: $C_{15}H_{18}N_2O$ (242,3) ber.: C 74,34%; H 7,48%; N 11,56%;
gef.: C 74,50%; H 7,50%; N 11,45%.

Folgende Verbindungen wurden entsprechend voranstehender Vorschrift nach längerem Stehenlassen der Reaktionslösung bei Raumtemperatur und nach anschließendem mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß erhalten s. (Tab. 3).

5.5. 2-(β -p-Tolyl-merkapto-äthyl)-chinolin (XIII)

5,0 g (0,04 Mol) p-Thiokresol und 6,0 g (0,04 Mol) 2-Vinyl-chinolin werden in 30 g Dioxan gelöst, 12 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen und 1 Stunde unter Rückfluß

Tabelle 3

Lfd. Nr.	Verbindung	Formel Molgew.	Reaktionsdauer	Kp. °C, Torr, n_D^{20}	Berechnet Gefunden % N	Ausbeute % d. Th.
1	2-(β -Methyl-amylo-amino-äthyl)-chinolin (VI)	$C_{17}H_{24}N_2$ 256,4	72 Stunden bei Raumtemp. und 8 Stunden Rückfluß	148—149° 1 Torr n_D^{20} 1,5555	10,92 11,01	53,3
2	2-(β -Äthanol-amino-äthyl)-chinolin (XII)	$C_{13}H_{16}N_2O$	48 Stunden bei Raumtemp. und 4 Stunden Rückfluß	190—191° 1,9 Torr n_D^{20} 1,5932	12,94 12,50	43,1

erhitzt; bei der fraktionierten Destillation wird ein gelbgefärbtes, geruchloses Öl erhalten; $Kp_{1,25}$ 176—180 °C; n_D^{20} 1,6396.

Ausbeute: 7,6 g (70,3% d. Th.).

Analyse: $C_{18}H_{17}NS$ (279,4) ber.: N 5,01%; S 11,48%;
gef.: N 4,83%; S 11,51%.

5.6. 2-(β -Pyridyl-2'-äthyl-merkpto-äthyl)-chinolin (XIV)

Die Darstellung erfolgte analog 5.41, indem die Reaktionslösung aus Pyridyl-2'-äthyl-merkptan (14,0 g, 0,100 Mol) und 2-Vinyl-chinolin (16,0 g, 0,103 Mol) 14 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde.

$Kp_{0,2}$ 186 °C; n_D^{20} 1,6267.

Ausbeute: 11,5 g (37,9% d. Th.).

Analyse: $C_{18}H_{16}N_2S$ (294,4) ber.: N 9,51%; S 10,89%;
gef.: N 9,39%; S 10,98%.

Für die Aufnahmen der IR-Spektren sei an dieser Stelle Herrn Dr. habil. DOERFFEL, Analytisches Institut der TH für Chemie Leuna-Merseburg, gedankt.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 13. September 1963.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) I. 164/64