

Über Reaktionen mit Chinolyl-8-mercapto-ketonen

VON GERHARD BUCHMANN und RUDI SCHMUCK

Inhaltsübersicht

Es werden Synthesen von substituierten 8-Hydroxy-alkyl-mercaptochinolinen und ihre Abwandlung zu den entsprechenden 8-Chloralkylderivaten beschrieben.

Die dargestellten 8-Chloralkyl-mercapto-chinoline zeigen unterschiedliches Reaktionsverhalten bei intramolekularer Quaternisierung. UV-Spektren der Chinolyl-8-mercapto-ketone, der entsprechenden Alkohole und der quaternären Verbindungen werden diskutiert. Mit Chinolyl-mercapto-dicarbonylverbindungen werden Cyclisierungsreaktionen zu bis-heterocyclischen Thioäthern durchgeführt. Bei der Kondensation von 2,4-Dinitrophenylhydrazin zum Pyrazol- bzw. Pyrazolon-5-derivat wird der Ringschluß erschwert bzw. verhindert. Die synthetisierten Chinolyl-mercaptan-8-derivate sind als Plasthilfsstoffe von Bedeutung.

1. Einleitung

Durch intramolekulare Quaternisierung von 8-(2'-Chloräthyl)-mercapto-chinolin entsteht Thiomorpholino-(2,3,4-i,j)-chinoliniumchlorid¹⁾. In Fortsetzung dieser Arbeit werden Synthesen zu substituierten 8-Chlor-alkyl-mercapto-chinolinen über Chinolyl-mercapto-mono-keto-derivate erarbeitet und die Möglichkeit intramolekularer Quaternisierung der Halogenverbindungen überprüft.

Die nucleophile Reaktion des Chinolyl-mercaptans-(8) wird auf Halogen-diketone ausgedehnt²⁾ und unter cyclisierenden Reaktionsbedingungen bis-heterocyclische Thioäther erhalten.

Die synthetisierten Chinolyl-mercaptan-8-derivate sind als Hilfsstoffe zur Verbesserung der Beständigkeit von Plasten geeignet.

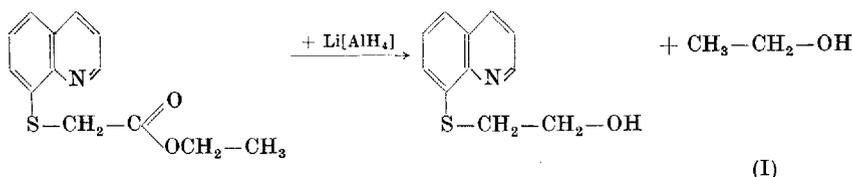
2. Synthesen von substituierten 8-Hydroxy-alkyl-mercapto-chinolinen

8-(2'-Hydroxy-äthyl)-mercapto-chinolin (I) wird aus Chinolyl-mercaptan-(8) und Äthylenchlorhydrin unter nucleophilem Angriff des Mercaptans

¹⁾ G. BUCHMANN u. R. SCHMUCK, *J. prakt. Chem.* [4], **25**, 279 (1964).

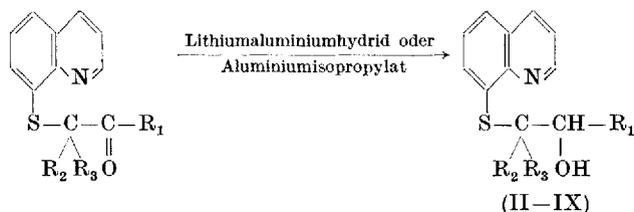
²⁾ G. BUCHMANN u. R. SCHMUCK, *J. prakt. Chem.*, im Druck.

erhalten; bei der Reduktion des Chinolyl-(8)-mercapto-essigsäure-äthylesters mit Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Äther entsteht (I) ebenfalls.



Nach BUCHMANN und KRAUTSCHIK³⁾ wird dieses Chinolyl-derivat aus Chinolyl-mercaptan-(8) und Äthylenoxid unter Ringöffnung in Äthanol synthetisiert.

Sekundäre Alkohole dieser Chinolinreihe werden durch Reduktion der entsprechenden Chinolyl-mercapto-keto-derivate mit Lithiumaluminiumhydrid nach MEERWEIN-PONNDORF dargestellt.



(II) $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = R_3 = \text{H}$; (III) $R_1 = R_2 = \text{CH}_3, R_3 = \text{H}$;

(IV) $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$; (V) $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5, R_2 = R_3 = \text{H}$;

(VI) $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5, R_2 = \text{CH}_3, R_3 = \text{H}$; (VII) $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5, R_2 = R_3 = \text{CH}_3$;

(VIII) $R_1 = R_2 = \text{C}_6\text{H}_5, R_3 = \text{H}$; (IX) $R_1 = R_2 = \text{C}_6\text{H}_5, R_3 = \text{CH}_3$.

Nach derselben Methode wird 8-[1'-Phenyl-1'-hydroxy-propyl-(3')]-mercapto-chinolin (X) synthetisiert.

BUCHMANN und KRAUTSCHIK³⁾ erhalten das 8-(2'-Hydroxy-propyl)-mercapto-chinolin unter Ringöffnung des Propylenoxidsystems bei Gegenwart von Chinolyl-mercaptan-(8).

Die UV-Spektren vom 8-(2'-Hydroxy-äthyl)-, 8-(2'-Hydroxy-propyl)- und vom 8-(2'-Hydroxy-2'-phenyl-äthyl)-mercapto-chinolin werden in Methanol aufgenommen⁴⁾. Bei diesen Verbindungen tritt ein Absorptionsmaximum bei etwa 250 $m\mu$ (s. Tab. 1) auf.

Zur Unterscheidung von den entsprechenden Ketonen kann das Fehlen der schwachen Bande bei etwa 280 $m\mu$ mit herangezogen werden (s. Tab. 2).

³⁾ G. KRAUTSCHIK, Diplomarbeit, Merseburg 1964.

⁴⁾ Für die Aufnahmen der UV-Spektren möchten wir Herrn Dipl.-Chem. HAUPE danken.

Tabelle 1
Absorptionsmaxima der 8-(2'-Hydroxy-alkyl)-mercapto-chinoline

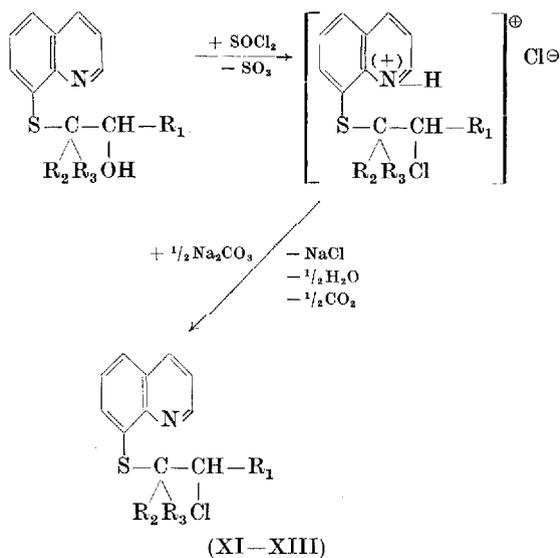
Verbindung	Konz. [Mol/l]	λ_{\max} [m μ]	log ϵ
8-(2'-Hydroxy-äthyl)-mercapto-chinolin	10^{-5}	252	4,440
8-(2'-Hydroxy-propyl)-mercapto-chinolin	10^{-5}	251	4,369
8-(2'-Hydroxy-2'-phenyl-äthyl)-mercapto-chinolin	10^{-4}	251	4,210

Tabelle 2
Absorptionsmaxima der Chinolyl-(8)-mercapto-ketone

Verbindung	Konz. [Mol/l]	λ_{\max} [m μ] x	log ϵ
Acetophenon	10^{-4}	242	4,005
8-Phenacyl-mercapto-chinolin	10^{-5}	248	4,469
β -[Chinolyl-(8)-mercapto]-propiophenon	10^{-5}	246	4,509

3. Intramolekulare Cyclisierung von substituierten 8-Chlor-alkyl-mercapto-chinolinen

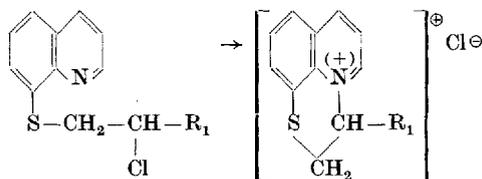
Substituierte 8-Chlor-alkyl-mercapto-chinoline werden aus den entsprechenden Alkoholen unter Einwirkung von Thionylchlorid in Chloroform dargestellt:



(XI) $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = H$; (XII) $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = R_3 = CH_3$;

(XIII) $R_1 = R_2 = C_6H_5$, $R_3 = CH_3$.

Liegen die Substituenten R_2 oder R_3 als Methyl- oder Phenylgruppe vor, so bleibt die Reaktion auf der Stufe der offenkettigen Struktur stehen; sind jedoch die beiden Wasserstoffatome des schwefelgebundenen Kohlenstoffatoms der Seitenkette nicht durch einen Methyl- oder Phenylsubstituenten ersetzt, so findet mit dem erhaltenen Halogenderivat unabhängig vom Substituenten R_1 eine intramolekulare Quaternisierung zu einem Thiomorpholino-derivat statt:



(XIV) $R_1 = \text{CH}_3$; (XV) $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$. (XIV–XV)

Diese Thiomorpholino-derivate kristallisieren entsprechend dem eingesetzten Lösungsmittel mit unterschiedlichem Wassergehalt; hiervon ist das Monohydrat die beständigste Form. Beim Erwärmen geben die hydratisierten quaternären Verbindungen unterhalb ihrer Schmelzpunkte das Kristallwasser ab.

Von den intramolekular quaternisierten Verbindungen, Thio-morpholino-(2,3,4-i,j)-chinolinium-chlorid, 5-Methyl-thio-morpholino-(2,3,4-i,j)-chinolinium-chlorid und 5-Phenyl-thio-morpholino-(2,3,4-i,j)-chinolinium-chlorid, werden die UV-Spektren in Methanol aufgenommen. Zum Vergleich wird das UV-Spektrum einer nicht zur Quaternisierung neigenden Verbindung, das 8-[1'-Phenyl-1'-chlor-2'-methylpropyl-(2')]-mercapto-chinolin, herangezogen.

Die quaternären Verbindungen zeigen ebenfalls ein Absorptionsmaximum bei etwa 250 $m\mu$ (vgl. Tab. 1 und 2); jedoch tritt hier im Gegensatz zu den

Tabelle 3

Absorptionsmaxima der Thiomorpholino-(2,3,4-i,j)-chinolinium-chloride und des 8-[1'-Phenyl-1'-chlor-2'-methyl-propyl-(2')]-mercapto-chinolins

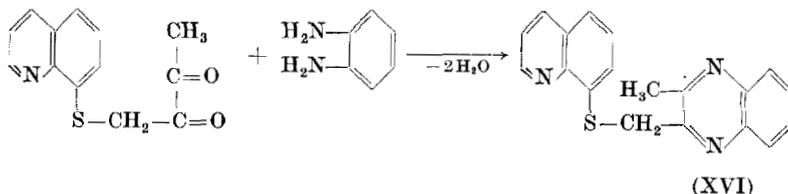
Verbindung	Konz. [Mol/l]	λ_{max} [$m\mu$]	$\log \epsilon$
Thiomorpholino-(2,3,4-i,j)-chinolinium-chlorid	10^{-4}	249 266	4,146 4,255
5-Methyl-thiomorpholino-(2,3,4-i,j)-chinolinium-chlorid	10^{-5}	250 271	4,111 4,332
5-Phenyl-thiomorpholino-(2,3,4-i,j)-chinolinium-chlorid	10^{-4}	252 273	3,227 3,278
8-[1'-Phenyl-1'-chlor-2'-methyl-propyl-(2')]-mercapto-chinolin	10^{-5}	254 —	4,161 —

UV-spektroskopisch untersuchten Chinolyl-(8)-mercapto-ketonen und 8-(2'-Hydroxy-alkyl)-mercapto-chinolinen ein weiteres Maximum bei etwa 270 m μ auf. Die nicht quaternisierte Verbindung zeigt bei etwa 270 m μ keine Absorption (s. Tab. 3).

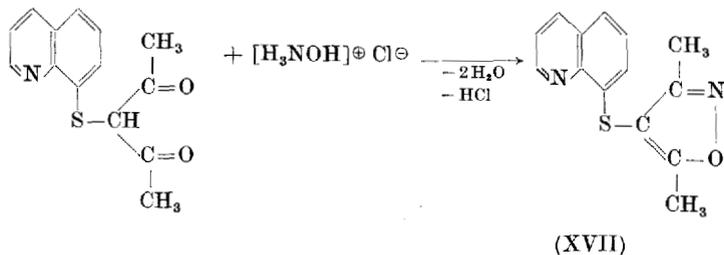
Aus dem Vergleich der UV-Spektren dieser unterschiedlichen Verbindungsarten folgt, daß das Absorptionsmaximum bei etwa 270 m μ durch die intramolekulare Quaternisierung der 8-Chlor-alkyl-mercapto-chinoline bedingt wird.

4. Kondensation von Chinolyl-mercapto-di-carbonylverbindungen zu Bis-heterocyclen

Bei den Syntheseversuchen wird das Chinolinsystem mit einem durch Cyclisierung erhaltenen Chinoxalin-, Isoxazol-, Pyrazol- und Pyrazolon-(5)-ring verknüpft. Bei der Reaktion von 1-[Chinolyl-(8')-mercapto]-butandion-(2,3) mit *o*-Phenyldiamin in Äthanol entsteht das 2-[Chinolyl-(8')-mercapto-methyl]-3-methyl-chinoxalin (XVI):

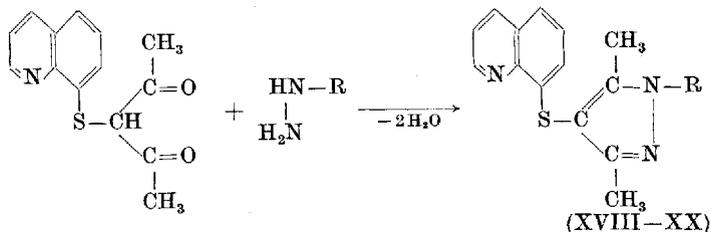


Die Umsetzung des 3-[Chinolyl-(8')-mercapto]-pentandion-(2,4) mit Hydroxylaminhydrochlorid in siedender äthanolischer Lösung führt nicht zum Dioxim dieses Diketons, sondern zum 3,5-Dimethyl-4-[chinolyl-(8')-mercapto]-isoxazol (XVII).



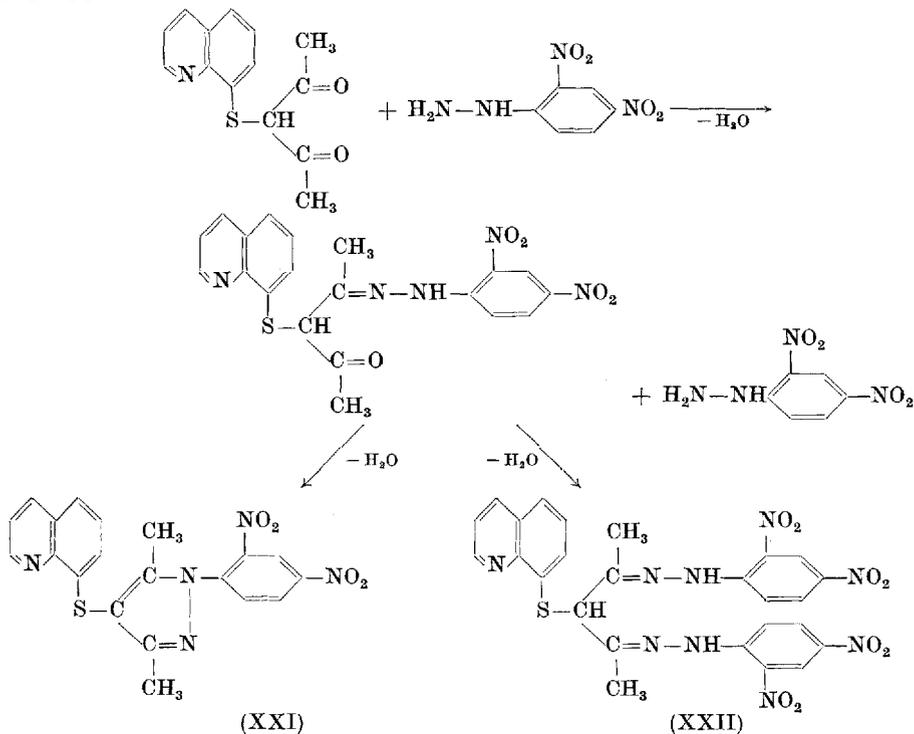
Wird das 3-[Chinolyl-(8')-mercapto]-pentandion-(2,4) mit Hydrazin, seinem Phenyl- oder mit seinem 4-Nitrophenylderivat in essigsaurer äthanolischer

Lösung kondensiert, so entstehen in sehr guten Ausbeuten die entsprechenden 3,5-Dimethyl-4-[chinolyl-(8')-mercapto]-pyrazole (XVIII–XX).

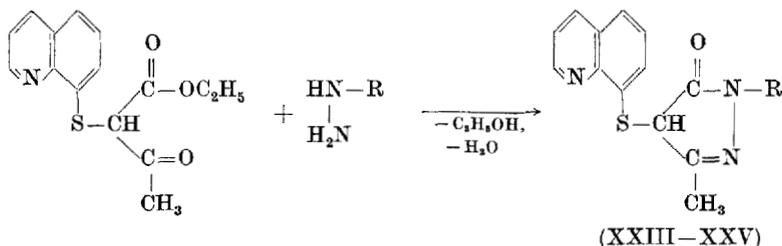


Das 2,4-Dinitrophenylhydrazin führt bei dieser Cyclisierung neben dem 1-(2',4'-Dinitrophenyl)-3,5-dimethyl-4-[chinolyl-(8')-mercapto]-pyrazol (XXI) zu dem Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon des 3-[Chinolyl-(8')-mercapto]-pentandions-(2,4) (XXII).

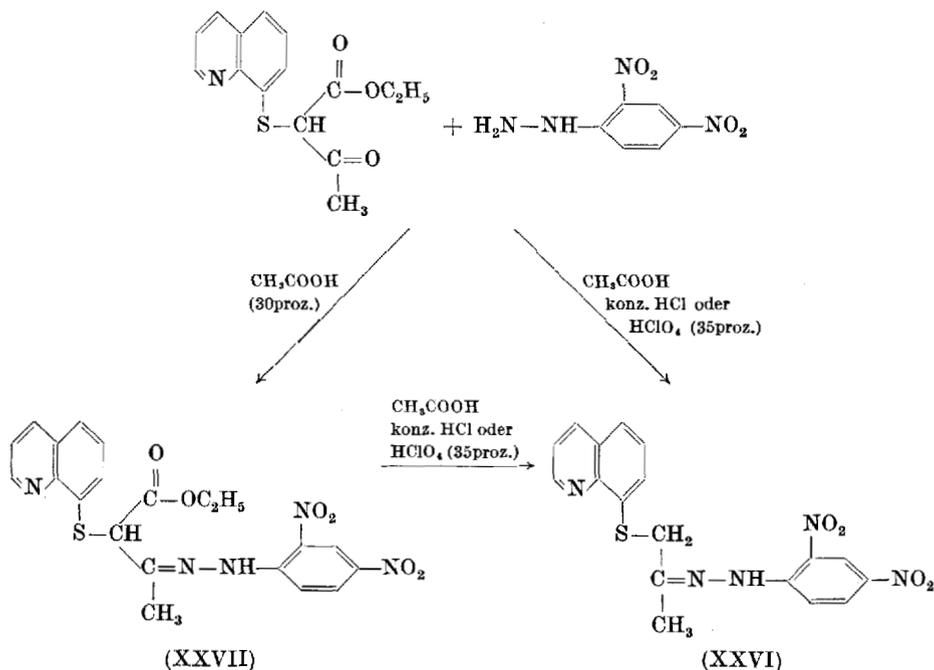
Das Vorhandensein einer orthoständigen Nitrogruppe im Phenylhydrazinderivat erschwert wahrscheinlich durch sterische Hinderung bzw. durch I- und M-Effekt die Cyclisierung zum Fünfringsystem, so daß ein zweites 2,4-Dinitrophenylhydrazin-molekül mit noch vorhandener Carboxylgruppe des Diketons kondensiert:



3-Methyl-4-[chinolyl-(8')-mercapto]-pyrazolone-(5) (XXIII—XXV) entstehen bei der Reaktion von α -[Chinolyl-(8)-mercapto]-acetessigsäure-äthylester mit Hydrazin, Phenylhydrazin und mit seinem 4-Nitroderivat in essigsaurer äthanolischer Lösung:

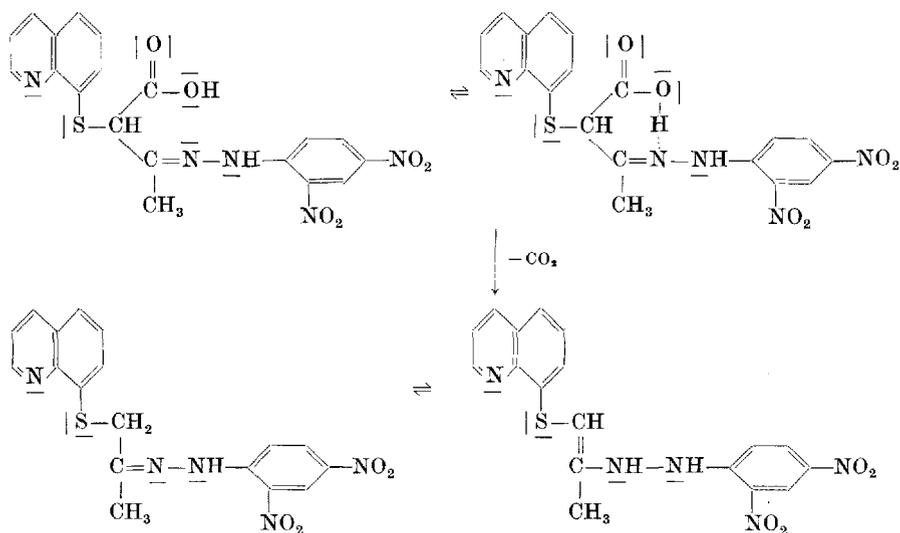


Bei diesem Reaktionsablauf verhindert eine orthoständige Nitrogruppe des 2,4-Dinitrophenylhydrazinmoleküls die Cyclisierung. Führt man diese Reaktion in Eisessig, in konz. Salzsäure oder 35proz. Perchlorsäure durch, so wird als Reaktionsprodukt das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 8-Acetylmercapto-chinolins (XXV) isoliert. Als Zwischenprodukt bildet sich bei dieser Reaktion das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des α -[Chinolyl-(8)-mercapto]-acetessigsäureäthylesters (XXVII), welches in 30proz. Essigsäure erhalten werden kann. Eine Cyclisierung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons vom α -



[Chinolyl-(8)-mercapto]-acetessigsäure-äthylester zum Pyrazolon-5-derivat wird in Eisessig, in konz. Salzsäure oder in 35proz. Perchlorsäure nicht erreicht; es entsteht das 2, 4-Dinitrophenylhydrazon des 8-Acetylmercaptochinolins.

Das 2, 4-Dinitrophenylhydrazon des 8-Acetylmercaptochinolins wird aus dem entsprechenden Acetessigester bzw. seinem 2, 4-Dinitrophenylhydrazon über die Carbonsäure, welche im weiteren Reaktionsablauf decarboxyliert wird, erhalten. Die Decarboxylierung des als Zwischenprodukt auftretenden 2, 4-Dinitrophenylhydrazons der α -[Chinolyl-(8)-mercapto]-acetessigsäure verläuft über eine cis-Eliminierung. Das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe ist mit dem Stickstoff durch eine Wasserstoffbrücke verbunden, wodurch die Abspaltung von Kohlendioxid unter Ausbildung einer enaminähnlichen Struktur erleichtert wird; nach Wanderung eines Protons lagert sich diese Verbindung in ein substituiertes Acetonderivat um:



Die dargestellten Pyrazolone geben eine Farbreaktion mit Eisen-(III)-chlorid, welche auf eine teilweise Enolisierung dieser Verbindungen hinweist. Das 3-Methyl-4-[chinolyl-(8')-mercapto]-pyrazolon-(5) zeigt mit Eisen-(III)-chlorid in Äthanol eine rotbraune, sein 1-Phenyl- und sein 1-(4'-Nitrophenyl)-derivat eine grüne Färbung.

5. Beschreibung der Versuche

5.1. 8-(2'-Hydroxy-äthyl)mercapto-chinolin (I)

0,21 g (0,005 Mol + 10%) Lithiumaluminiumhydrid werden in 20 ml und 2,5 g (0,01 Mol) Chinolyl-(8)-mercapto-essigsäureäthylester in 50 ml absolutem Äther gelöst. Unter Rühren wird die ätherische Lösung des Chinolyl-(8)-mercapto-essigsäureäthylesters

mit Lithiumaluminiumhydrid eine Stunde bei 50°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser zersetzt, das anfallende Aluminiumhydroxid abfiltriert und mit Äthanol (I) extrahiert.

Fp. (Benzol) 78°. Ausbeute: 1,3 g (61,9% d. Th.).

$C_{11}H_{11}NOS$ (205,3) ber.: C 64,34%; H 5,40%; N 6,82%;
gef.: C 64,33%; H 5,41%; N 6,60%.

5.2. 8-[1'-Phenyl-1'-hydroxy-propyl-(3')]-mercapto-chinolin (X)

5,9 g (0,02 Mol) β -[Chinolyl-(8)-mercapto]-propiophenon und 4,1 g (0,02 Mol) Aluminiumisopropylat werden in 25 ml Isopropanol gelöst und während der Reaktion Aceton abdestilliert. Nach 50stündiger Reaktionszeit bei 100°C wird das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt und mit Natronlauge alkalisiert. Das entstandene Reaktionsprodukt wird abgesaugt und umkristallisiert.

Fp. (Benzol) 110°C. Farbl. Kristalle. Ausbeute: 5,3 g (89,7% d. Th.).

$C_{18}H_{17}NOS$ (295,4) ber.: C 73,18%; H 5,80%; N 4,74%;
gef.: C 73,70%; H 5,70%; N 4,69%.

(II)–(IX) werden entsprechend erhalten.

5.3. 8-[1'-Phenyl-1'-chlor-propyl-(2')]-mercapto-chinolin (XI)

3,7 g (0,0125 Mol) 8-[1'-Phenyl-1'-hydroxy-propyl-(2')]-mercapto-chinolin werden in 10 ml Chloroform gelöst, unter Rühren und Eiskühlung 4,0 g (0,035 Mol) Thionylchlorid unterhalb von 40°C zugetropft und anschließend eine halbe Stunde auf 55–60°C erwärmt. Das Lösungsmittel und das überschüssige Thionylchlorid werden im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in wenig Äthanol gelöst und mit wäßriger Sodalösung alkalisiert.

Fp. (Benzol) 105°C. Farblose Nadeln. Ausbeute: 2,6 g (66,7% d. Th.).

$C_{18}H_{16}ClNS$ (313,9) ber.: C 68,87%; H 5,14%; N 4,46%;
gef.: C 68,83%; H 5,16%; N 4,26%.

5.4. 8-[1'-Phenyl-1'-chlor-2'-methyl-propyl-(2')]-mercapto-chinolin (XII)

Dargestellt nach 5.3. aus 3,9 g (0,0125 Mol) 8-[1'-Phenyl-1'-hydroxy-2'-methyl-propyl-(2')]-mercapto-chinolin und 4,0 g (0,035 Mol) Thionylchlorid.

Fp. (Benzol) 141°C. Farbl. Nadeln. Ausbeute: 3,2 g (78,0% d. Th.).

$C_{19}H_{18}ClNS$ (327,9) ber.: C 69,59%; H 5,53%; N 4,27%;
gef.: C 69,41%; H 5,41%; N 4,51%.

5.5. 8-[1',2'-Diphenyl-1'-chlor-propyl-(2')]-mercapto-chinolin (XIII)

Dargestellt nach 5.3. aus 4,6 g (0,0125 Mol).

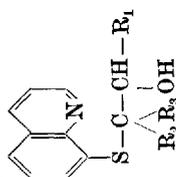
8-[1',2'-Diphenyl-1'-hydroxy-propyl-(2')]-mercapto-chinolin und 4,0 g (0,035 Mol) Thionylchlorid.

Fp. (Benzol) 138°C. Farbl. Kristalle. Ausbeute: 3,6 g (73,5% d. Th.).

$C_{21}H_{20}ClNS$ (390,0) ber.: C 73,91%; H 5,17%; N 3,59%;
gef.: C 74,19%; H 5,03%; N 3,60%.

Tabelle 4

8-(Hydroxy-alkyl)-mercapto-chinoline



Lfd. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Summenformel Mol.-Gew.	Kristallform	Fp. °C	Kp. °C (Torr)	Ausbeute % d. Th.	Analyse %		
									C	H	N
1	CH ₃	H (II)	H	C ₁₂ H ₁₃ NOS 219,3	hellgelbe Kristalle	41	155–157 (0,03)	67,2	ber. 65,72 gef. 65,54	5,97 6,03	6,39 6,51
2	CH ₃	CH ₃ (III)	H	C ₁₃ H ₁₅ NOS 233,3	dto.	77	162–165 (0,4)	78,6	ber. 66,91 gef. 67,10	6,48 6,53	6,00 6,00
3	CH ₃	CH ₃ (IV)	CH ₃	C ₁₄ H ₁₇ NOS 247,4	farblose Kristalle	63	191–192 (0,6)	93,2	ber. 67,97 gef. 68,21	6,93 6,94	5,66 5,83
4	C ₆ H ₅	H (V)	H	C ₁₇ H ₁₉ NOS 281,4	dto. (Äthanol)	91	—	94,6	ber. 72,56 gef. 72,25	5,37 5,38	4,98 4,74
5	C ₆ H ₅	CH ₃ (VI)	H	C ₁₈ H ₁₇ NOS (295,5)	farblose Kristalle (Benzol)	116	—	85,3	ber. 73,18 gef. 73,33	5,80 5,76	4,74 4,90
6	C ₆ H ₅	CH ₃ (VII)	CH ₃	C ₁₉ H ₁₉ NOS (309,4)	dto.	159	—	91,4	ber. 73,75 gef. 73,95	6,19 6,24	4,53 4,57
7	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ (VIII)	H	C ₂₃ H ₁₉ NOS 357,5	dto.	120	—	88,8	ber. 77,27 gef. 76,90	5,35 5,52	3,92 4,02
8	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ (IX)	CH ₃	C ₂₄ H ₂₁ NOS 371,5	dto.	124	—	89,2	ber. 77,59 gef. 77,60	5,70 5,84	3,78 4,00

5.6. 5-Methyl-thiomorpholino-(2,3,4-i,j)-chinolinium-chlorid (XIV)

Dargestellt nach 5.3. aus 2,7 g (0,0125 Mol).

8-(2'-Hydroxy-propyl)-mercapto-chinolin und 4,0 g (0,035 Mol) Thionylchlorid. Das 8-(2'-Chlor-propyl)-mercapto-chinolin wird mit Benzol aus sodaalkalischer Reaktionslösung nach Entfernen des Lösungsmittels extrahiert und zur intramolekularen Quaternisierung 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt.

Fp. (Äthanol/Äther) 224°C (Z.) Gelbe Kristalle.

Ausbeute: 2,4 g (75,0% d. Th.).

$C_{12}H_{12}ClNOS \cdot H_2O$ (255,8) ber.: C 56,34%; H 5,51%; N 5,48%;
gef.: C 56,88%; H 5,49%; N 5,60%.

5.7. 5-Phenyl-thiomorpholino-(2,3,4-i,j)-chinolinium-chlorid (XV)

Dargestellt nach 5.6. aus 7,0 g (0,025 Mol) 8-(2'-Phenyl-2'-hydroxy-äthyl)-mercapto-chinolin und 8,0 g (0,07 Mol) Thionylchlorid.

Fp. 230°C (Isoamylalkohol/Äther). Gelbe Kristalle.

Ausbeute: 6,0 g (77,9% d. Th.).

$C_{17}H_{14}ClNS \cdot 0,5H_2O$ (308,8) ber.: C 66,11%; H 4,90%; N 4,54%;
gef.: C 66,21%; H 4,96%; N 4,57%.

Beim Aufbewahren an der Luft nimmt das Semihydrat ein weiteres halbes Mol Kristallwasser auf:

$C_{17}H_{14}ClNS \cdot H_2O$ (317,8) ber.: C 64,64%; H 5,08%;
gef.: C 64,40%; H 5,15%.

5.8. 2-[Chinolyl-(8')-mercapto-methyl]-3-methyl-chinoxalin (XVI)

0,6 g (0,0025 Mol) 1-[Chinolyl-(8')-mercapto]-butandion-(2,3) werden in 10 ml Äthanol und 0,25 g (0,0025 Mol) o-Phenyldiamin in 5 ml Äthanol gelöst. Beide Lösungen werden vermischt und 5 Minuten unter Rückfluß erhitzt.

Fp. (Äthanol) 178°C. Farbl. Kristalle.

Ausbeute: 0,7 g (87,5% d. Th.).

$C_{15}H_{15}N_3S$ (317,4) ber.: C 71,89%; H 4,76%; N 13,24%;
gef.: C 71,76%; H 4,77%; N 13,35%.

5.9. 3,5-Dimethyl-4-[chinolyl-(8')-mercapto]-isoxazol (XVII)

1,3 g (0,005 Mol) 3-[Chinolyl-(8')-mercapto]-pentandion-(2,4) und 0,5 g (0,007 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid werden in 10 ml Äthanol gelöst, eine Stunde unter Rückfluß erhitzt und mit Wasser verdünnt.

Fp. (Äthanol) 129°C. Farbl. Kristalle.

Ausbeute: 1,0 g (76,9% d. Th.).

$C_{14}H_{12}N_2OS$ (256,3) ber.: C 65,60%; H 4,72%; N 10,93%;
gef.: C 66,01%; H 4,70%; N 10,76%.

5.10. 3,5-Dimethyl-4-[chinolyl-(8')-mercapto]-pyrazol (XVIII)

1,3 g (0,005 Mol) 3-[Chinolyl-(8')-mercapto]-pentandion-(2,4) und 1,0 g (0,014 Mol) 83proz. wäßriger Hydrazinlösung werden mit 10 ml Äthanol versetzt, 10 ml 50proz. Essigsäure hinzugefügt, eine Stunde unter Rückfluß erhitzt und mit Wasser verdünnt.

Fp. (Methanol) 196 °C. Hellgelbe Nadeln.

Ausbeute: 1,1 g (84,6% d. Th.).

$C_{11}H_{13}N_3S$ (255,3) ber.: C 65,86%; H 5,13%; N 16,46%;
gef.: C 66,10%; H 5,00%; N 16,55%.

5.11. 1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-[chinolyl-(8')-mercapto]-pyrazol (XIX)

Dargestellt nach 5.10. aus 1,3 g (0,005 Mol) 3-[Chinolyl-(8')-mercapto]-pentandion-(2,4) und 0,8 g (0,007 Mol) Phenylhydrazin.

Fp. (Methanol) 132 °C. Hellgelbe Kristalle.

Ausbeute: 1,5 g (88,2% d. Th.).

$C_{20}H_{17}N_3S$ (331,4) ber.: C 72,49%; H 5,17%; N 12,68%;
gef.: C 72,40%; H 5,13%; N 12,65%.

5.12. 1-(4'-Nitrophenyl)-3,5-dimethyl-4-[chinolyl-(8')-mercapto]-pyrazol (XX)

Dargestellt nach 5.10. aus 1,3 g (0,005 Mol) 3-[Chinolyl-(8')-mercapto]-pentandion-(2,4) und 0,8 g (0,005 Mol) 4-Nitrophenylhydrazin.

Fp. (Dimethylformamid) 223 °C. Hellgelbe Kristalle.

Ausbeute: 1,7 g (89,5% d. Th.).

$C_{20}H_{16}N_4O_2S$ (376,4) ber.: C 63,80%; H 4,29%; N 14,88%;
gef.: C 64,06%; H 4,40%; N 14,77%.

5.13. 1-(2',4'-Dinitrophenyl)-3,5-dimethyl-4-[chinolyl-(8')-mercapto]-pyrazol (XXI) und Bis-(2,4-dinitrophenylhydrazon) des 3-[Chinolyl-(8')-mercapto]-pentandions-(2,4) (XXII)

1,3 g (0,005 Mol) 3-[Chinolyl-(8')-mercapto]-pentandion-(2,4) werden in 10 ml Eisessig gelöst und 1,0 g (0,005 Mol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 20 ml Eisessig gelöst. Beide Lösungen werden vermischt, 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt und das 2,4-Dinitrophenylhydrazin aus siedender Lösung abgetrennt. Aus der Mutterlauge kristallisiert das Pyrazolderivat(XXI).

Fp. (Eisessig) 183 °C. Gelbe Kristalle.

Ausbeute: 1,5 g (71,4% d. Th. bezogen auf 2,4-Dinitrophenylhydrazin).

$C_{20}H_{15}N_5O_4S$ (421,4) ber.: C 57,00%; H 3,59%; N 16,62%;
gef.: C 56,84%; H 3,54%; N 16,80%.

(XXII): Fp. (Dimethylformamid) 229 °C (Z.) Orangefarbene Nadeln.

Ausbeute: 0,2 g (13,3% d. Th. bezogen auf 2,4-Dinitrophenylhydrazin).

$C_{26}H_{21}N_9O_8S$ (619,6) ber.: C 50,40%; H 3,41%; N 20,35%;
gef.: C 50,26%; H 3,44%; N 20,04%.

5.14. 3-Methyl-4-[chinolyl-(8')-mercapto]-pyrazolon-(5) (XXIII)

Dargestellt nach 5.10. aus 1,5 g (0,005 Mol) α -[Chinolyl-(8)-mercapto]-acetessigsäure-äthylester und 0,5 g (0,007 Mol) 83proz. wäßriger Hydrazinlösung.

Fp. (Äthanol) 260 °C. Farbl. Nadeln. Ausbeute: 1,1 g (84,6% d. Th.).

$C_{13}H_{11}N_3OS$ (257,3) ber.: C 60,68%; H 4,31%; N 16,33%;
gef.: C 60,70%; H 4,38%; N 16,37%.

5.15. 1-Phenyl-3-methyl-4-[chinolyl-(8')-mercapto]-pyrazolon-(5) (XXIV)

Dargestellt nach 5.10. aus 1,5 g (0,005 Mol) α -[Chinolyl-(8)-mercapto]-acetessigsäure-äthylester und 0,6 g (0,005 Mol) Phenylhydrazin.

Fp. (Äthanol) 208 °C. Farbl. Nadeln. Ausbeute: 1,4 g (82,4% d. Th.).

$C_{19}H_{15}N_3OS$ (333,4) ber.: C 68,45%; H 4,54%; N 12,60%;
gef.: C 68,59%; H 4,39%; N 12,29%.

5.16. 1-(4'-Nitrophenyl)-3-methyl-4-[chinolyl-(8')-mercapto]-pyrazolon-(5) (XXV)

Dargestellt nach 5.10. aus 1,5 g (0,005 Mol) α -[Chinolyl-(8)-mercapto]-acetessigsäure-äthylester und 0,8 g (0,005 Mol) 4-Nitrophenylhydrazin.

Fp. (Äthanol/Dimethylformamid) 220 °C. Ockerfarbene Kristalle.

Ausbeute: 1,6 g (84,2% d. Th.).

$C_{19}H_{14}N_4O_3S$ (378,4) ber.: C 60,31%; H 3,73%; N 14,80%;
gef.: C 60,31%; H 3,77%; N 14,79%.

5.17. 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 8-Acetylmercaptochinolins (XXVI)

5.17.1. Aus α -[Chinolyl-(8)-mercapto]-acetessigsäureäthylester

1,5 g (0,005 Mol) α -[Chinolyl-(8)-mercapto]-acetessigsäureäthylester und 1,0 g (0,005 Mol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin werden in 30 ml Eisessig (konz. Salzsäure oder 35proz. Perchlorsäure) zum Sieden erhitzt und mit Wasser verdünnt.

Fp. (Dimethylformamid) 214 °C. Orangefarbene Nadeln.

Ausbeute: 0,8–1,0 g (40,0–50,0% d. Th.).

$C_{18}H_{15}N_5O_4S$ (397,4) ber.: C 54,40%; H 3,81%; N 17,62%;
gef.: C 54,46%; H 3,74%; N 17,77%.

5.17.2. Aus dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des α -[Chinolyl-(8)-mercapto]-acetessigsäureäthylesters

1,2 g (0,0025 Mol) 2,4-Dinitrophenylhydrazon des α -[Chinolyl-(8)-mercapto]-acetessigsäureäthylesters werden in 10 ml Eisessig (25 ml konz. Salzsäure oder 50 ml 35proz. Perchlorsäure) erhitzt. Aufarbeitung s. 5.17.1.

Ausbeute: 0,6–0,8 g (75,0–80,0% d. Th.).

$C_{18}H_{15}N_5O_4S$ (397,4) ber.: C 54,40%; H 3,81%; N 17,62%;
gef.: C 54,49%; H 3,93%; N 17,64%.

**5.18. 2,4-Dinitrophenylhydrazon des α -[Chinolyl-(8)mercapto]-acetessigsäure-
äthylesters (XXVII)**

1,5 g (0,005 Mol) α -[Chinolyl-(8)mercapto]-acetessigsäureäthylester werden in 25 ml Äthanol und 1,0 g (0,005 Mol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 50 ml 50proz. Essigsäure gelöst und eine Stunde unter Rückfluß erhitzt.

Fp. (Dimethylformamid) 144 °C. Orangefarbene Kristalle.

Ausbeute: 1,7 g (73,9% d. Th.).

$C_{21}H_{19}N_5O_6S$ (469,5) ber.: C 53,72%; H 4,07%; N 14,92%;
gef.: C 54,07%; H 4,09%; N 15,10%.

Leuna-Merseburg, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie „Carl Schorlemmer“

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1965.