

# Synthesen von Heterocyclen, 50. Mitt.:

## Über Dibrommalonyl-Verbindungen

Von

**E. Ziegler, R. Salvador und Th. Kappe**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie  
der Universität Graz

(Eingegangen am 30. Juli 1963)

Die Bromierung des 4-Hydroxy-carbostyrils (I) mit Brom führt in neutralem und schwach saurem Gebiet zur Dibrommalonyl-Verbindung. In Gegenwart von viel HBr erhält man lediglich die Monobrommalonyl-Verbindung, wobei eine Bromierung weiterer aktiver Kernstellen zu beobachten ist.

Nach Untersuchungen von *E. Ziegler* und Mitarbeitern<sup>1, 2</sup> reagiert 4-Hydroxy-carbostyryl (I) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCl bzw. Chlor oder SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> praktisch quantitativ zum sehr reaktiven 3,3-Dichlor-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin. Nicht so eindeutig verhält sich I gegenüber Brom.

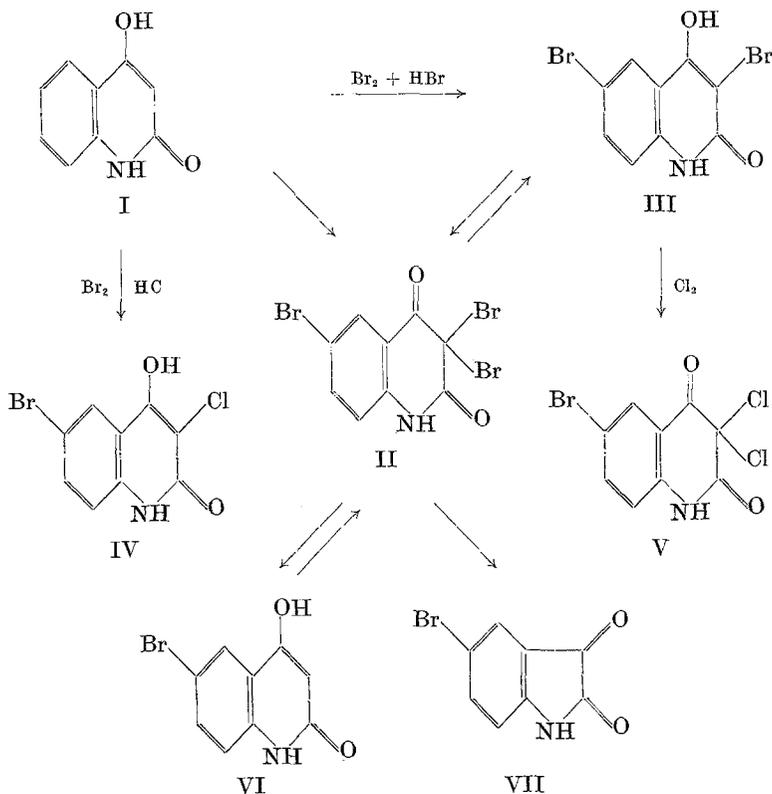
Versetzt man eine Lösung von I in Dioxan bei 100° mit Brom, so fällt in guter Ausbeute (81% d. Th.) 3,3,6-Tribrom-4-oxo-chinolon-(2) (II) an.

Die Konstitution der Tribromverbindung II kann auf Grund einer Reihe von Reaktionen als gesichert betrachtet werden. So löst sich II in heißem Ammoniak unter Bildung von 3,6-Dibrom-4-hydroxy-carbostyryl III. Dieses Derivat III ist aber auch durch reduktive Enthaloogenierung von II (74% d. Th.) bzw. durch Behandeln desselben mit AlCl<sub>3</sub> in Phenol (81% d. Th.) erhältlich. Interessant ist auch die Tatsache, daß es in stark saurem Medium praktisch nicht möglich ist, 2 Bromatome in die 3-Stellung des 4-Hydroxy-carbostyrils (I) einzuführen. Bromiert man nämlich in Anwesenheit von viel HBr, so entsteht lediglich das farblose 3,6-Dibrom-4-hydroxy-carbostyryl (III, 64% d. Th.). Die Verbindung III läßt sich wieder leicht zur Tribromverbindung II aufbromieren.

<sup>1</sup> *E. Ziegler, R. Salvador und Th. Kappe*, Mh. Chem. **93**, 1376 (1962).

<sup>2</sup> *E. Ziegler und Th. Kappe*, Mh. Chem. **94**, 447 (1963).

Führt man die Bromierung von I in Gegenwart von HCl durch, so erhält man 3-Chlor-4-hydroxy-6-brom-carbostyryl (IV, 90% d. Th.). Dies ist weiter nicht verwunderlich, denn durch Chlorieren von III nach der HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Methode wird unter Verdrängung des Bromatoms in 3-Stellung das 3,3-Dichlor-2,4-dioxo-6-brom-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (V, 96% d. Th.) gebildet. F. Arndt und Mitarbeiter<sup>3</sup> konnten vor einigen Jahren am 3-Brom-4-hydroxy-cumarin zeigen, daß durch Erhitzen mit HCl das Bromatom durch ein Chloratom unter Bildung des 3-Chlor-4-hydroxy-cumarins ausgetauscht wird.



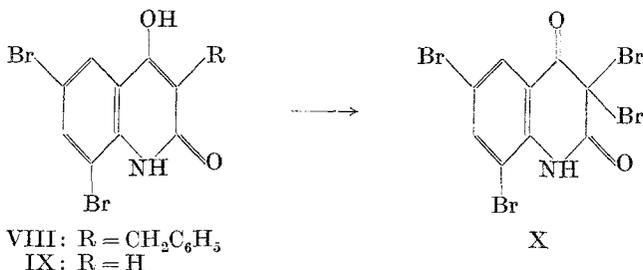
Überraschend ist auch der Befund, daß durch längere Einwirkung von 10 Mol 2*n*-NaOH auf II 4-Hydroxy-6-brom-carbostyryl (VI, 37% d. Th.) entsteht, eine Erscheinung, die bei den entsprechenden 3,3-Dichlorverbindungen nie zu beobachten war. Vermindert man die Laugenmenge, so fällt neben VI als zweites Produkt 5-Bromisatin (VII, 37% d. Th.) an. Mit Hilfe dieser Ringverengungsreaktion, die von uns<sup>4</sup>

<sup>3</sup> F. Arndt, L. Loewe, R. Ün und E. Agya, Chem. Ber. **84**, 322 (1951).

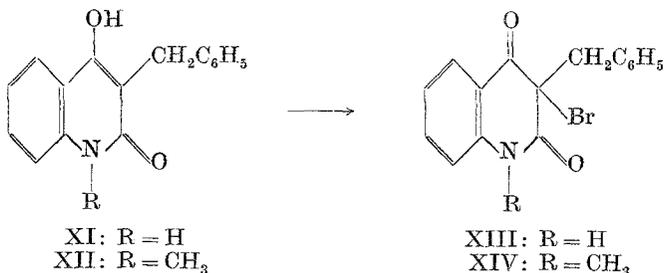
<sup>4</sup> E. Ziegler, Th. Kappe und R. Salvador, Mh. Chem. **94**, 453 (1963).

schon an analogen Chlorverbindungen eingehend besprochen wurde, ist der Sitz des dritten Bromatoms in II eindeutig festgelegt.

Ein schon vorher unternommener Versuch, die Verbindung II über das bisher unbekannte 4-Hydroxy-6-brom-carbostyryl (VI) herzustellen, scheiterte, da die Synthese von VI aus 4-Bromanilin und Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester nach dem sonst klaglos verlaufenden Verfahren von *E. Ziegler* und *H. Junek*<sup>5</sup> mißlang. Setzt man nämlich die erwähnten Reagentien bei 300° um, so bildet sich infolge einer Disproportionierung des *p*-Bromanilins<sup>6</sup> 3-Benzyl-6,8-dibrom-4-hydroxy-carbostyryl (VIII, 31% d. Th.). Dieses kann natürlich einfacher und besser (72%) aus 2,4-Dibromanilin und dem Ester erhalten werden. Durch Entbenzylierung von VIII mit  $\text{AlCl}_3$  entsteht 4-Hydroxy-6,8-dibrom-carbostyryl (IX), das bei der Bromierung 3,3,6,8-Tetrabrom-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (X, 89% d. Th.) gibt.



Auch 4-Hydroxy-carbostyryle, die in 3-Stellung einen Substituenten tragen, lassen sich bromieren. So reagiert 3-Benzyl-4-hydroxy-carbostyryl (XI) bzw. sein N-Methylderivat XII ohne Schwierigkeit zu XIII (93% d. Th.) bzw. XIV (85% d. Th.). Durch reduktive Enthaloogenierung können leicht die Ausgangsstoffe zurückerhalten werden.

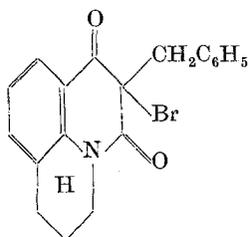


Auch komplizierter gebaute Bromderivate, wie XV, XVI, XVII und XVIII, sind ohne weiteres zugänglich.

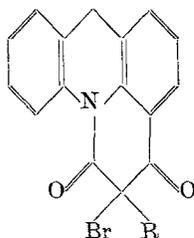
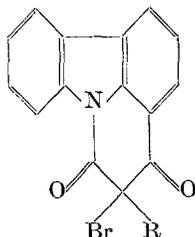
Einen Sonderfall stellt die Verbindung XIX dar, die in 5-Stellung neben Brom noch Chlor enthält und aus der entsprechenden Monochlor-

<sup>5</sup> *E. Ziegler* und *H. Junek*, *Mh. Chem.* **89**, 323 (1958).

<sup>6</sup> *R. Füttig* und *E. Büchner*, *Ann. Chem.* **188**, 24 (1877).

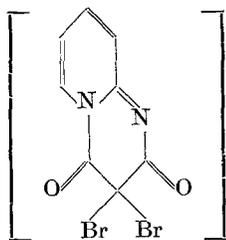


XV

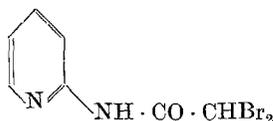
XVI: R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
XVII: R = BrXVIII: R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
XIX: R = Cl

verbindung zugänglich ist. Analoge Reaktionen sind bei 4-Hydroxycarbo-styri- len nicht realisierbar.

Das erstmals von *Tschitschibabin*<sup>7</sup> synthetisierte Malonyl-2-amino- pyridin fällt aus der Reihe, da es selbst bei vorsichtiger Bromierung nicht XX, sondern dessen Hydrolysenprodukt XXI gibt. Zum analogen



XX



XXI

Ergebnis führt die Chlorierung mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wobei aber auf etwas rätsel- hafte Weise ein sulfoniertes Dichloracetyl-2-amino-pyridin entsteht.

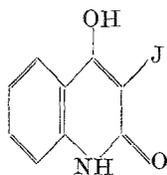
Aus der Ähnlichkeit der UV- und IR-Spektren<sup>8</sup> von XXI mit denjenigen von 2-Acetamino-pyridin ergibt sich, daß XXI in der oben angeführten Form vorliegt und nicht die Struktur eines am Ringstickstoff acetylierten Pyridins besitzt.

<sup>7</sup> A. E. *Tschitschibabin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1169 (1924).

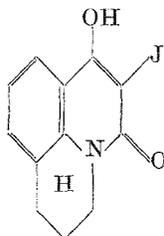
<sup>8</sup> Herrn Dr. R. W. *Schmid*, Physik.-organ.-chem. Laboratorium der J. R. Geigy AG, Basel, danken wir für die Aufnahme der Spektren herzlichst.

Abschließend sei noch kurz auf die Möglichkeit der Jodierung von I hingewiesen. Es zeigt sich, daß diese Reaktion stark pH-abhängig ist.

Titriert man 4-Hydroxy-carbostyryl (I) in Pufferlösungen von ausreichender Kapazität mit gestellter Jod/Dioxan-Lösung, so findet man, daß bei pH 8 bis 7,5 fast 100%, bei pH 7,0 ca. 93%, bei pH 6,5 ca. 86% und bei pH 6,0 nur noch rund 40% d. Th. 3-Jod-4-hydroxy-carbostyryl (XXII) im Gleichgewicht stehen.



XXII



XXIII

Ohne Zusatz eines Puffers wird von reinem, d. h. neutral reagierendem I keine nennenswerte Menge Jod aufgenommen, da der sich bildende HJ die Lösung stark sauer reagieren läßt und die reduzierende Kraft des HJ zur Wirkung kommt.

Auf analoge Weise erhält man aus  $\alpha$ -Oxo- $\gamma$ -hydroxy-julolin die Monojodverbindung XXIII (92% d. Th.). Die Einführung eines weiteren Jodatoms in die 3-Stellung ist jedoch in keinem Falle gelungen.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der J. R. Geigy AG, Basel, durchgeführt, für die wir bestens danken.

### Experimenteller Teil

#### 1. 3,3,6-Tribrom-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (II)

Man löst 5 g 4-Hydroxy-carbostyryl (I) in der Siedehitze in einem Gemisch von 30 ml Dioxan und 15 ml H<sub>2</sub>O und kühlt anschließend auf 25°. Zum klaren Ansatz fügt man in kleinen Anteilen unter Rühren 11 g Brom zu, erhitzt dann 10 Min. unter Rückfluß und filtriert heiß. Nach dem Abkühlen wird mit 55 ml H<sub>2</sub>O verdünnt, worauf II ausfällt. Aus viel Äthanol oder Butanol gelbe Nadeln, aus Eisessig oder Tetrachloräthan Balken vom Schmp. 221° u. Zers. Ausb. 10 g (81% d. Th.).

C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 27,17, H 1,01, Br 60,26, N 3,52.

Gef. C 27,27, H 0,96, Br 60,42, N 3,50.

#### 2. 3,6-Dibrom-4-hydroxy-carbostyryl (III)

a) 2 g II werden in einer Mischung von 40 ml Äthanol und 8 ml Eisessig heiß gelöst und dann 2 g Zn-Staub zugegeben. Nach wenigen Min. ist die Lösung entfärbt und damit die Reaktion beendet. Nach Entfernen des

Reduktionsmittels verdünnt man mit 50 ml H<sub>2</sub>O, worauf III in feinen Nadeln ausfällt. Ausb. 1,2 g (74% d. Th.). Aus Dioxan oder viel Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 264°.

b) Erhitzt man 0,5 g II in 40 ml 25proz. NH<sub>3</sub> durch 15 Min., neutralisiert nach dem Erkalten mit verd. HCl und verdünnt dann mit 150 ml H<sub>2</sub>O, so erhält man 0,3 g III (75% d. Th.) vom Schmp. 264°.

c) Durch Erhitzen von 2 g II in 4 g Phenol mit 2,3 g AlCl<sub>3</sub> innerhalb 20 Min. auf 120° fallen nach der üblichen Aufarbeitung 1,3 g II (81% d. Th.) an. Schmp. 264°.

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 34,89, H 1,58, Br 50,11, N 4,39.  
Gef. C 34,83, H 1,52, Br 50,15, N 4,40.

d) Zur siedenden Lösung von 3,2 g 4-Hydroxy-carbostyryl (I) in 12 ml Dioxan und 15 ml HBr (*d* 1,49) tropft man langsam Br<sub>2</sub> bis zur bleibenden Gelbfärbung zu. Man erhitzt dann noch 15 Min. und kühlt nach Zusatz von 20 ml H<sub>2</sub>O ab. Nach Anreiben des Rohproduktes mit Äthanol verbleiben 5,5 g II (64% d. Th.). Aus Dioxan farblose Spieße vom Schmp. 264°.

Löst man 1,5 g III in einem Gemisch von 5 ml H<sub>2</sub>O und 10 ml Dioxan, setzt dann 1,5 g Br<sub>2</sub> zu und läßt eine Stde. stehen, werden 1,65 g (88% d. Th.) 3,3,6-Tribrom-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (II) vom Schmp. 221° erhalten.

### 3. 3-Chlor-6-brom-4-hydroxy-carbostyryl (IV)

Zur siedenden Lösung von 6 g 4-Hydroxy-carbostyryl (I) in 15 ml Dioxan, 10 ml H<sub>2</sub>O und 20 ml konz. HCl tropft man nach und nach 15 g Brom zu. Bald beginnt die Abscheidung von IV. Man erhitzt noch 10 Min. und wäscht dann das Rohprodukt mit Alkohol. Ausb. 9,2 g (90% d. Th.). Aus viel Äthanol farblose Prismen vom Schmp. 270—272° u. Zers.

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>BrClNO<sub>2</sub>. Ber. C 39,37, H 1,84, Br 29,11, Cl 12,92, N 5,10.  
Gef. C 39,01, H 2,04, Br 29,10, Cl 12,89, N 5,13.

### 4. 3,3-Dichlor-2,4-dioxo-6-brom-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (V)

1,5 g 3,6-Dibrom-4-hydroxy-carbostyryl (III) werden in 20 ml Dioxan und 5 ml konz. HCl heiß gelöst und mit 15 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt. Nach 5 Min. Reaktionszeit gibt man 60 ml H<sub>2</sub>O zu und saugt den Kristallbrei ab. Ausb. 1,4 g (96,5% d. Th.). Aus Äthanol Kristalle vom Schmp. 226—227° u. Zers.

C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>BrCl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 34,99, H 1,31, Br 25,78, Cl 22,65, N 4,53.  
Gef. C 35,07, H 1,51, Br 25,59, Cl 22,60, N 4,51.

### 5. 4-Hydroxy-6-brom-carbostyryl (VI)

10 g II werden innerhalb von 10 Min. unter Turbinieren in 125 ml eisgekühlte 2*n*-NaOH eingetragen, dann noch 2 Stdn. gerührt und schließlich mit verd. HCl neutralisiert. Ausb. 2,8 g (37% d. Th.). Aus Dioxan Kristalle vom Schmp. 211—212°.

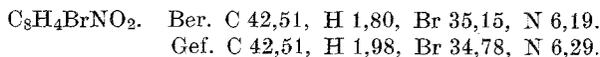
C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>BrNO<sub>2</sub>. Ber. C 45,00, H 2,62, Br 33,29, N 5,83.  
Gef. C 44,85, H 2,81, Br 33,40, N 5,48.

Von VI kommt man durch Bromierung wieder zu II vom Schmp. 221°.

6. *5-Bromisatin (VII)*<sup>9</sup>

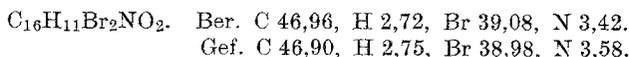
Versetzt man 5,7 g II bei 0° mit 57,2 ml 2*n*-NaOH (8 Mol) und läßt 20 Tage bei 20° stehen, so scheiden sich nach dem Ansäuern mit HCl 1,2 g (35% d. Th.) *4-Hydroxy-6-brom-carbostyryl (VI)* ab.

Das rotgefärbte salzsaure Filtrat wird 24 Stdn. auf 0° gekühlt, wobei ein ziegelroter Niederschlag von *5-Bromisatin (VII)* auskristallisiert. Aus Äthanol Kristalle vom Schmp. 254—255°<sup>9</sup>. Ausb. 1,5 g (37% d. Th.).

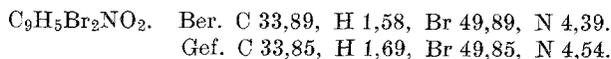
7. *3-Benzyl-6,8-dibrom-4-hydroxy-carbostyryl (VIII)*

a) 15,3 g 4-Bromanilin werden mit 46 g Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester 45 Min. lang bei 300° kondensiert und die warme Schmelze in 80 ml Benzol gut durchgerieben. Ausb. 11,3 g (31% d. Th.). Aus Eisessig oder Dioxan Nadeln, aus Nitrobenzol Platten (VIII) vom Schmp. 283—284°.

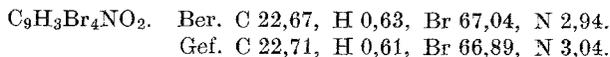
b) Erhitzt man 2 g 2,4-Dibromanilin mit 4,2 g Ester 12 Min. auf 300°, so lassen sich nach analoger Aufarbeitung 1,2 g VIII (72% d. Th., Schmp. 283 bis 284°) gewinnen.

8. *6,8-Dibrom-4-hydroxy-carbostyryl (IX)*

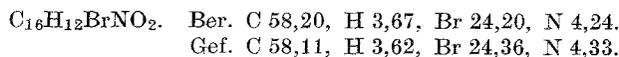
Man erhitzt ein Gemisch von 4,4 g VIII, 7,2 g AlCl<sub>3</sub> und 5 g Phenol 10 Min. auf 300°. Nach der üblichen Aufarbeitung resultieren farblose Nadeln vom Schmp. 299—300°. Die Reinigung erfolgt am besten aus Butanol. Ausb. 1,8 g (52% d. Th.).

9. *3,3,6,8-Tetrabrom-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (X)*

0,6 g 6,8-Dibrom-4-hydroxy-carbostyryl (IX) werden in 35 ml Dioxan und 6 ml H<sub>2</sub>O heiß gelöst, dann auf 35° gebracht und mit 0,5 ml Brom versetzt. Nach 6 Stdn. fällt man mit H<sub>2</sub>O. Ausb. 0,8 g (89% d. Th.). Aus Eisessig gelbe Kristalle vom Schmp. 283—284°.

10. *3-Benzyl-3-brom-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (XIII)*

Zu einer siedenden Lösung von 10 g 3-Benzyl-4-hydroxy-carbostyryl (XI) in 150 ml Äthanol fügt man tropfenweise 8 g Brom zu und scheidet XIII durch Zugabe von 100 ml H<sub>2</sub>O ab. Aus Äthanol gelbe Plättchen vom Schmp. 176°. Ausb. 12,2 g (93% d. Th.).



<sup>9</sup> C. Liebermann und R. Krauss, Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 2501 (1907).

a) Die Reduktion der Verbindung XIII mit Zn-Staub liefert *3-Benzyl-4-hydroxy-carbostyryl* (XI) quantitativ zurück.

b) Läßt man 0,6 g XIII, in 6 ml Äthanol und 6 ml 2*n*-NaOH gelöst, 20 Stdn. bei 50° stehen, so fallen nach der Neutralisation 0,3 g (65% d. Th.) *3-Benzyl-4-hydroxy-carbostyryl* (XI), Schmp. 214°, an.

11. *1-Methyl-3-benzyl-3-brom-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin* (XIV)

Reaktionsansatz: 2 g 1-Methyl-3-benzyl-4-hydroxy-carbostyryl (XII), 40 ml Dioxan, 10 ml H<sub>2</sub>O und 2 ml Brom. Reaktionszeit 15 Min. bei 30°. Ausb. 2,2 g (85% d. Th.). Aus Äthanol hellgelbe Plättchen (XIV) vom Schmp. 156°.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>BrNO<sub>2</sub>. Ber. C 59,32, H 4,10, Br 23,22, N 4,07.

Gef. C 59,34, H 4,08, Br 23,35, N 4,06.

Durch Reduktion von XIV in Äthanol—Eisessig mit Zn-Staub erhält man *1-Methyl-3-benzyl-4-hydroxy-carbostyryl* (XII, 78% d. Th.) vom Schmp. 213°.

12. *3-Benzyl-3-brom-1,8-trimethylen-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin* (XV)

5 g α-Oxo-β-benzyl-γ-hydroxy-julolin werden in 200 ml siedendem Äthanol gelöst und 4 g Brom zugefügt. Durch Verdünnen mit 80 ml H<sub>2</sub>O scheiden sich nach dem Erkalten 5,9 g XV (93% d. Th.) ab. Aus Äthanol gelbe Platten vom Schmp. 131°.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>BrNO<sub>2</sub>. Ber. C 61,62, H 4,36, Br 21,59, N 3,79.

Gef. C 61,55, H 4,11, Br 21,74, N 3,92.

13. *4,10-(Benzylbrommalonyl)-acridan* (XVI)

Zu einer heißen Lösung von 1 g 4,10-(Benzylmalonyl)-acridan in 20 ml Äthanol tropft man 0,8 g Brom zu. Beim Abkühlen kristallisieren 1,05 g XVI und nach Zugabe von H<sub>2</sub>O noch weitere 0,2 g. Aus Äthanol gelbe Prismen, die sich bereits um 100° zersetzen. Tauchschmp. bei ca. 155°.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>BrNO<sub>2</sub>. Ber. C 66,04, H 3,86, Br 19,10, N 3,35.

Gef. C 66,13, H 4,07, Br 19,11, N 3,43.

14. *4,10-(Dibrommalonyl)-acridan* (XVII)

5 g 4,10-(Malonyl)-acridan werden in einem Gemisch von 60 ml Dioxan und 50 ml H<sub>2</sub>O gelöst und der Ansatz auf 40° gehalten. Unter Rühren und Durchleiten von N<sub>2</sub> läßt man 2 ml Brom zufließen, wobei XVII kristallin anfällt. Aus Dioxan—H<sub>2</sub>O gelbliche Kristalle vom Schmp. 114° u. Zers. Ausb. 6,2 g (76,2% d. Th.). XVII ist sehr zersetzlich und selbst unter N<sub>2</sub> nicht lange haltbar.

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 47,21, H 2,23, Br 39,26, N 3,44.

Gef. C 47,12, H 2,16, Br 38,38, N 3,43.

15. *1,9-(Benzylbrommalonyl)-carbazol* (XVIII)

Aus 1 g 1,9-(Benzylmalonyl)-carbazol erhält man bei der Bromierung analog Versuch 13. 1,2 g XVIII (96% d. Th.). Aus viel Äthanol gelbe Stäbchen vom Schmp. 176° u. Zers.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>BrNO<sub>2</sub>. Ber. C 65,36, H 3,49, Br 19,77, N 3,47.

Gef. C 65,20, H 3,42, Br 19,67, N 3,53.

## 16. 1,9-(Bromchlormalonyl)-carbazol (XIX)

1,2 g 1,9-(Chlormalonyl)-carbazol werden in einem Gemisch von 50 ml Dioxan und 5 ml H<sub>2</sub>O in der Siedehitze gelöst, dann auf 30° abgekühlt und innerhalb von 10 Min. 1 ml Brom zugetropft. Nach Zugabe von Eiswasser resultieren 1,5 g (97% d. Th.) an XIX. Aus Benzol feine Nadeln vom Schmp. 201°.

C<sub>15</sub>H<sub>7</sub>BrClNO<sub>2</sub>. Ber. C 52,88, H 2,02, Br 21,55, Cl 10,21, N 4,02.  
Gef. C 52,78, H 2,00, Br 21,20, Cl 9,95, N 4,02.

## 17. 2-Dibromacetaminopyridin (XXI)

Eine Suspension von 5 g Malonyl-2-aminopyridin<sup>7</sup> in 60 ml H<sub>2</sub>O wird bei 80° durch tropfenweise Zugabe von 11 g Brom bromiert. Man kühlt anschließend auf 0° und alkalisieret mit Soda (pH 8). Der mit Sodalösung und H<sub>2</sub>O gewaschene Niederschlag kristallisiert aus 30proz. Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 99—100°.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 28,60, H 2,06, Br 54,36, N 9,53.  
Gef. C 28,70, H 1,92, Br 54,69, N 9,69.

## 18. 2-Dichloracetaminopyridin-sulfonsäure-(x)

1 g Malonyl-2-aminopyridin wird in 10 ml Eisessig und 5 ml SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zum Sieden erhitzt und dann so viel vom Lösungsmittelgemisch abdestilliert, bis ein Niederschlag anfällt. Ausb. 0,9 bis 1 g.

Die Sulfonsäure ist aus NaOH—HCl umfällbar und beständig gegenüber heißer, rauchender HNO<sub>3</sub>. Aus H<sub>2</sub>O farblose Stäbchen, die sich oberhalb 270° zersetzen.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 29,49, H 2,12, Cl 24,87, N 9,83, S 11,24.  
Gef. C 29,63, H 1,98, Cl 24,76, N 10,02, S 10,91.

## 19. 3-Jod-4-hydroxy-carbostyryl (XXII)

2 g 4-Hydroxycarbostyryl (I) und 2,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden in 50 ml H<sub>2</sub>O zum Sieden erhitzt und so viel einer Lösung von 3,5 g Jod in 20 ml Dioxan zugetropft, bis eine bleibende Gelbfärbung zu beobachten ist. Dann wird auf 5° gekühlt und mit Essigsäure neutralisiert. Ausb. 3,3 g (92% d. Th.). Aus Eisessig Nadeln vom Schmp. 186—187°.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>JNO<sub>2</sub>. Ber. C 37,76, H 2,11, J 44,11, N 4,88.  
Gef. C 37,97, H 2,08, J 43,76, N 5,00.

## 20. 3-Jod-4-hydroxy-1,8-trimethylen-carbostyryl (XXIII)

2 g α-Oxo-γ-hydroxy-julolin werden in Dioxan mit 3 g Jod bei 70—80° jodiert. Nach Zusatz von H<sub>2</sub>O wird mit verd. Essigsäure neutralisiert, das Rohprodukt isoliert und gut mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Ausb. 3 g (92% d. Th.). Aus Äthanol, noch besser aus Eisessig, Nadeln, die bei 200° unscharf schmelzen.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>JNO<sub>2</sub>. Ber. C 44,06, H 3,08, J 38,80, N 4,28.  
Gef. C 44,09, H 2,93, J 38,46, N 4,13.