

## Ylide von Heterocyclen, VIII<sup>1</sup> Reaktionen von Iodonium-Yliden mit Säuren

Erik Pongratz und Thomas Kappe\*

Abteilung für Organische Synthese, Institut für Organische Chemie,  
Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 8. September 1983. Angenommen 4. Oktober 1983)

### *Ylides of Heterocycles, VIII<sup>1</sup>. Reactions of Iodonium-Ylides with Acids*

The reaction of various organic and inorganic acids ( $HX$ ) with iodonium ylides **2** leads to nucleophilic substitution of the iodobenzene substituent by the anion  $X^-$  to yield the heterocycles **5**. Some of them are hydrolyzed to the hydroxy compounds **3** or reduced to the starting compounds **1** under the reaction conditions. Reaction of the iodonium ylide **2b** with monomethyl sulfate gives the salt **9**, which with bases undergoes nucleophilic substitution to compounds **8** and **10–12**, respectively, or is converted to **2b** again.

(*Keywords: 3-Acetoxy-4-hydroxy-2-quinolones; 2-Oxoquinoline-4-olates; 3-Substituted 4-hydroxy-2-quinolones*)

### Einleitung

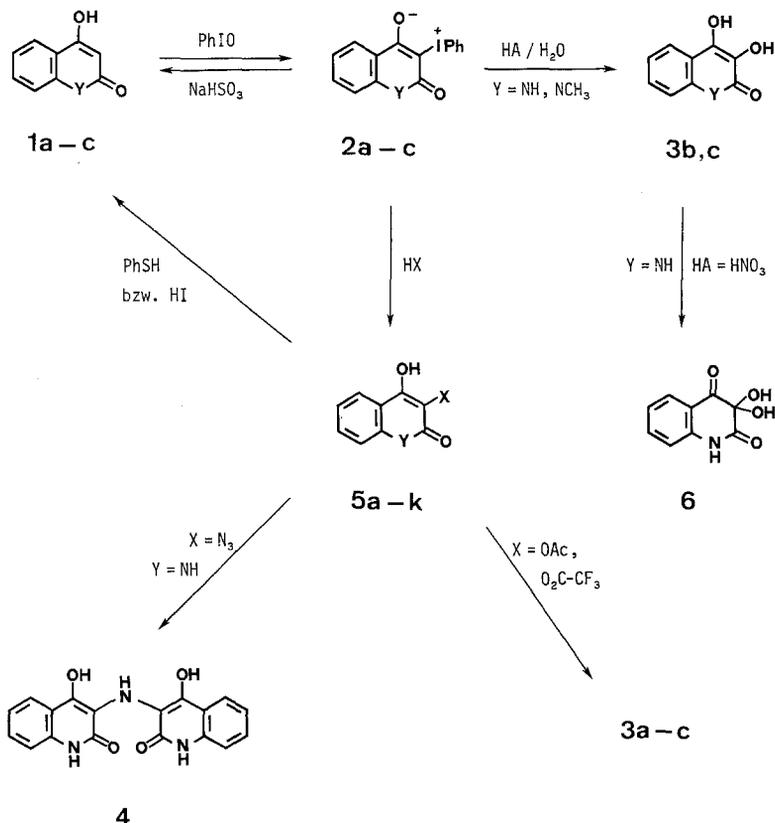
In einigen der vorhergegangenen Mitteilungen<sup>2,3</sup> haben wir über die Darstellung verschiedener Ylide durch Um-Ylidierung von Iodonium-Yliden berichtet. In allen Fällen ist hierzu der Zusatz von Katalysatorsäure nötig, da es sonst zu keiner Reaktion oder lediglich zur Umlagerung zu Iodarylethern kommt. Als die eigentliche reaktive Form des Ylids ist das mit Hilfe der Katalysatorsäure gebildete Kation des Ylids anzusehen, welches nun erstmals in einem Fall in Form seines Salzes in Substanz erhalten werden konnte.

Als störende Nebenreaktion bei Um-Ylidierungen ist zu beobachten, daß das Anion der Katalysatorsäure mit dem zugesetzten Nucleophil (wie z. B. Pyridin) konkurriert. Deshalb interessierten wir uns für den Einfluß der Säurestärke und der Art des Anions auf den Verlauf der Umsetzung von Iodonium-Yliden mit Säuren, worüber im folgenden berichtet wird.

## Ergebnisse und Diskussion

## Reaktionen mit anorganischen und organischen Säuren

Die aus den entsprechenden Malonylheterocyclen **1** und Iodosobenzol leicht zugänglichen Iodonium-Ylide **2**<sup>3</sup> wurden mit folgenden



1-3	Y
a	O
b	NH
c	NCH <sub>3</sub>

HA: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>

HX: HCl, HBr, AcOH, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H

X, Y- Schlüssel für 5a-e s. Tab. 1

5	f	g	h	i	j	k
X	Br	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S
Y	NCH <sub>3</sub>	O	NH	NH	NCH <sub>3</sub>	NH



gen **1**. Mit Stickstoffwasserstoffsäure und Blausäure, die durch Versetzen der Alkalisalze mit überschüssiger Schwefelsäure *in situ* hergestellt wurden, setzt sich **2 b** bis zur zweimolaren Konzentration der Schwefelsäure nicht um. Bei höheren Säurekonzentrationen bildet sich das bereits beschriebene Reduktionsprodukt **3 b**. Während eine weitere Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration im Fall der Cyanwasserstoffsäure zu keiner Änderung der Reaktionsweise führt, erhält man mit konz. Schwefelsäure in Methanol und Natriumazid das Bisamin **4<sup>4</sup>**, das als Umwandlungsprodukt des unter den Reaktionsbedingungen unbeständigen 3-Azido-4-hydroxycarbostyrils aufzufassen ist<sup>5</sup>. Alle Versuche, die Iodonium-Ylide **2** mit den Anionen der schwachen Säuren ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ) in Form ihrer Salze in verschiedenen Lösungsmitteln (Ethanol, *DMF*, *DMSO*) unter nucleophiler Substitution des Iodbenzolrestes durch das Anion zur Reaktion zu bringen, schlugen fehl.

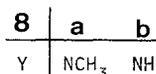
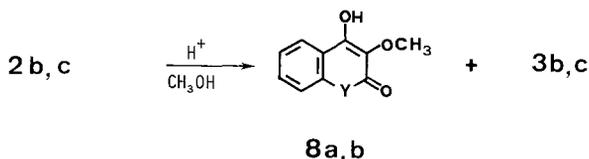
Schließlich interessierten wir uns noch für die Umsetzung von **2** mit den schwachen aber stark nucleophilen organischen Säuren Phenol und Thiophenol. Während Phenol in der Kälte keine Reaktion zeigt und bei 90°C in der Schmelze ein Gemisch vieler Zersetzungsprodukte, darunter ca. 30% **1 b**, auftritt, entstehen mit Thiophenol tatsächlich die entsprechenden Thioether. Diese werden jedoch von überschüssigem Thiophenol zu den Ausgangsverbindungen **1** reduziert, wobei als Oxidationsprodukt Diphenylsulfid anfällt, weshalb nur **5 k**, das etwas weniger reaktiv und schwerer löslich ist, in Substanz gefaßt werden konnte.

#### *Reaktionen mit Methanol*

Während bei der Umsetzung von **2** mit den Halogenwasserstoffsäuren niemals eine Konkurrenz zwischen dem als Lösungsvermittler zugesetzten Alkohol und den Halogenidionen um die positivierte 3-Stellung des Ylid-Kations festgestellt wurde, beobachtet man dies jedoch im Falle der Anionen der starken anorganischen Sauerstoffsäuren: Es treten daher als Nebenprodukte der Umsetzung von **2 b, c** mit Schwefelsäure, Perchlorsäure oder Salpetersäure in Methanol die 3-Methoxychinolone **8 a, b** auf. Erniedrigt man bei dieser Reaktion den Wasseranteil zugunsten von Methanol, so stellt man fest, daß die zum Eintreten der Reaktion zu **3** nötige Mindestsäurekonzentration abnimmt und daß der Anteil der gebildeten 3-Methoxyverbindungen **8 a, b** gegenüber dem der Reduktone **3** bzw. des Chinisatins **6** (im Fall von Salpetersäure) zunimmt.

Bei Verwendung von 6% Perchlorsäure, deren Anion besonders schwach nucleophil ist, erhält man auch mit nicht absolutem Methanol hohe Ausbeuten an **8 a, b** und fast keine Dihydroxyverbindung **3**, die als Verseifungsprodukt eines zuerst gebildeten Esters auftreten könnte.

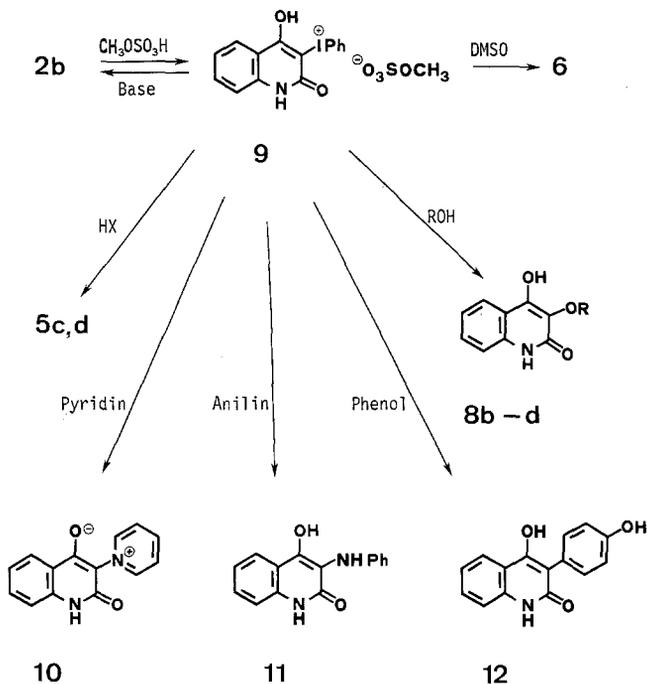
Daher kann man annehmen, daß es sich um einen Angriff des Alkohols am Ylid-Kation handelt und nicht um eine Etherbildung aus dem zuerst gebildeten Ester der Säure.



#### *Darstellung und Reaktionen des Salzes 9*

Im Gegensatz zu den Pyridinium-Yliden, deren protonisierte Form in gut charakterisierten Salzen mit den Anionen verschiedener starker Säuren vorliegt<sup>6</sup>, wurde das Auftreten eines Kations von Iodonium-Yliden bisher nur als reaktive Zwischenstufe bei deren säurekatalysierten Umsetzungen vermutet<sup>1,2</sup>. Nun gelang uns im Fall des Chinolin-Ylids **2 b** die Isolierung seines Methylsulfats **9**, das beim Versetzen von **2 b** mit einer methanolischen Lösung von Methylschwefelsäure nach kurzer Zeit auf Grund seiner Schwerlöslichkeit ausfällt. Seine Isolierung muß sofort erfolgen, da es unter den Reaktionsbedingungen bald zur Methoxyverbindung **8 b** verethert wird. Die Isolierung entsprechender Salze der Iodonium-Ylide **2 a, c** scheidet wahrscheinlich an deren guter Löslichkeit, da auch die Ausgangsprodukte **2 a, c** viel besser löslich sind als **2 b**. Außer den analytischen Daten kann vor allem die Reaktion mit Basen und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **9** zum Strukturbeweis herangezogen werden: Beim Versuch, **9** mit verschiedenen Salzen schwacher Säuren (NaN<sub>3</sub>, KCN, NaHSO<sub>3</sub>) und mit den schwachen Basen Ammoniak, Hydrazin und Benzylamin zu den entsprechenden 3-substituierten Chinolonen umzusetzen, erhält man in jedem Fall das Ylid **2 b** unverändert zurück; selbst im Falle des Hydrogensulfits tritt wahrscheinlich wegen des alkalischen Mediums nicht die gewohnte Reduktion zu 4-Hydroxycarbostryl (**1 b**) (vgl. Schema 1) ein. Im <sup>1</sup>H-NMR kann die Verbindung **9** selbst nicht beobachtet werden, da sie sich unter Reduktion des Lösungsmittels *DMSO* zu Dimethylsulfid in Chinisatin, Methanol und Schwefelsäure zersetzt; in anderen Lösungsmitteln ist **9** unlöslich. Jedoch ersieht man aus dem Verhältnis der Integrale, daß pro 1 Mol **9** genau 1 Mol Methanol entsteht. Die Verbindung **9** zersetzt sich an feuchter Luft langsam, in Gegenwart von Wasser (z. B. auch im

Lösungsmittel) ziemlich rasch zu einem Gemisch der Dihydroxyverbindung **3b** und dem Methylether **8b**, der sich aus dem bei der Verseifung der Methylschwefelsäure entstandenen Methanol bildet. Eine Weiterreaktion zu **6** ist mit Luftsauerstoff als Oxidationsmittel allein nicht zu bemerken, während die Anwesenheit von Dimethylsulfoxid zur Bildung des Chinisatins **6** führt.



<b>8</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
R	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$

Trägt man **9** in verschiedene wasserfreie aliphatische Alkohole ein, so löst es sich nach längerem Stehen unter Bildung der Alkoxyverbindungen **8b-d** auf. Daß hierbei auch eine Umetherung des etwa zuvor gebildeten Methylethers **8b** eintreten könnte, kann durch Umsetzung von **8b** unter gleichen Reaktionsbedingungen, wobei unverändertes **8b** erhalten wird, ausgeschlossen werden.

Anders als **2b** ist **9** auch zur Reaktion mit Phenol fähig, wobei

allerdings nicht der Arylether gebildet wird, sondern es zum Angriff in 4-Stellung am Phenol kommt, was zu Verbindung **12** führt. Im Gegensatz dazu führt die Reaktion mit Anilin wieder unter Einbeziehung des Anilin-Stickstoffs und nicht der 4-Stellung des Phenylkerns zum Amin **11**.

### Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich, Proj.-Nr. 4129.

### Experimenteller Teil

Schmp.: *Tottoli*-Apparat (Büchi) bzw. Metallheizblock (über 200 °C), nicht korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer 421 und 298 (KBr-Preßlinge); Massenspektren: AEI MS 20 (70 eV) und Varian MAT 111 (80 eV); <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60 A und Varian EM 360 (Solvens *DMSO-d*<sub>6</sub>, *TMS* interner Standard); Elementaranalysen C,H,N-Automat Carlo Erba 1106.

#### Allgemeine Darstellungsvorschriften für die Reduktone **3 b, c**

A) Aus den Iodonium-Yliden **2 b, c** und Säuren:

Eine Suspension von 0,01 mol **2<sup>3</sup>** in 8 ml Ethanol wird mit 10 ml 5*N* Perchlorsäure oder Schwefelsäure versetzt und langsam auf 50 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird der gebildete Niederschlag durch Abstumpfen der Säure mit Natriumbicarbonat vervollständigt, abgesaugt und aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

B) Aus den Acetoxyverbindungen **5 h—j**:

0,01 Mol der Acetoxyverbindungen **5** werden mit 20 ml Wasser zum Sieden erhitzt. Nach 2 min wird abgekühlt wobei das reine Reduktone **3** in fast quantitativer Ausb. erhalten wird. Daten der Verbindungen **3 b, c** siehe Tab. 1.

#### 3,4-Dihydroxy-2-oxo-2H[1]benzopyran (**3 a**)

3,63 g (0,01 mol) **2 a** werden mit 40 ml Eisessig 5 min zum Sieden erhitzt, sofort mit 90 ml Wasser versetzt und nach dem Abkühlen mit 40 ml Petrolether ausgeschüttelt. Nach Einengen der wäßrigen Phase nimmt man mit 10 ml Wasser auf, filtriert vom gebildeten **5 g** ab und entfernt das 4-Hydroxycumarin (**1 a**) über eine kurze Säule (3 × 5 cm, MERCK Kieselgel 60), durch Eluieren mit 50 ml Aceton. Nach Eluieren mit 50 ml Methanol engt man ein und kristallisiert um. Daten von **3 a** siehe Tab. 1.

#### Bis-(4-hydroxy-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin-3-yl)-amin (**4**)

3,63 g (0,01 mol) **2 b** werden in einer Lösung von 3,25 g (0,05 mol) NaN<sub>3</sub> in 10 ml Wasser und 40 ml Methanol suspendiert und bei -15 °C langsam mit 4 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 10 min gießt man in 200 ml Wasser und saugt ab. Daten von **4** siehe Tab. 1.

#### Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Halogenverbindungen **5 a—f**

Eine Suspension von 0,01 mol **2** in 5 ml Ethanol und 10 ml konz. Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure wird langsam auf 80 °C erwärmt. Nach Abkühlen

Tabelle 1. Literaturbekannte Verbindungen **3**–**6** und **8**

Nr.	X (R)	Y	Ausb. [%]	Umkrist.	Schmp. [°C]	Schmp. [°C] Lit.	Lit.
<b>3a</b>	OH	O	13	Eisessig	234	235	7
<b>3b</b>	OH	NH	A85 B 99	Eisessig	290	290	8,9
<b>3c</b>	OH	NCH <sub>3</sub>	81	Eisessig	213	213	10
<b>4</b>	—	NH	86	DMF	350	350	4
<b>5a</b>	Br	O	95	H <sub>2</sub> O/EtOH	192	192	11
<b>5b</b>	Cl	O	96	H <sub>2</sub> O/EtOH	207	207	12
<b>5c</b>	Br	NH	95	EtOH	219	220	13
<b>5d</b>	Cl	NH	97	EtOH	275	275	14
<b>5e</b>	Cl	NCH <sub>3</sub>	96	EtOH	231	231	15
<b>6</b>	—	—	43	H <sub>2</sub> O	260*	260	8,16
<b>8a</b>	CH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	91	EtOH	162	163	10
<b>8b</b>	CH <sub>3</sub>	NH	93	EtOH	250	255	9
<b>8c</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH	92	H <sub>2</sub> O/EtOH	230	230	9

\* Umwandlungspunkt vom gelben Hydrat zur roten Trioxoverbindung: 120 °C.

und Versetzen mit 50 ml Wasser saugt man ab und wäscht mit wenig Wasser und Ether.

Bei Verwendung des Salzes **9** statt **2b** werden ebenfalls die Verbindungen **5c, d** erhalten. Daten der Verbindungen **5a–e** siehe Tab. 1.

#### 3-Brom-4-hydroxy-1-methyl-1,2-dihydrochinolin-2-on (**5f**)

Aus 3,77 g (0,01 mol) **2c** erhält man 2,41 g (95%) farblose Prismen, Schmp. 231 °C (aus Ethanol).

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>BrNO<sub>2</sub> (254,1). Ber. C 47,27 H 3,17 Br 31,45 N 5,52.  
Gef. C 47,13 H 3,15 Br 31,15 N 5,34.

IR: 3 300—2 700 w, b, 1 620 s, 1 605 s, 1 585 s, 1 555 cm<sup>-1</sup> s.

#### 3-Acetoxy-4-hydroxy-2-oxo-2H[1]benzopyran (**5g**)

Nach Umkristallisation des bei der Darstellung von **3a** nach dem Aufnehmen mit Wasser gebildeten Niederschlages aus Ethanol erhält man 1,13 g (51%) farblose Prismen, Schmp. 186 °C (Zers.).

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> (220,2). Ber. C 60,01 H 3,66. Gef. C 60,34 H 3,63.

IR: 3 200—2 500 b, s, 1 800 s, 1 790 s, 1 695 s, 1 620 s, 1 570 cm<sup>-1</sup> s.

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 2,35 (s, CH<sub>3</sub>), 7,3—7,8 (m, 3 arom. H), 7,9 (dd, J = 2 und 7 Hz, H an C-5).

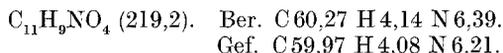
#### Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Acetoxyverbindungen **5h–j**

0,01 mol **2** werden mit 15 ml einer Mischung aus 3 Teilen Eisessig bzw. Trifluoressigsäure und 1 Teil des entsprechenden Säureanhydrids 1 min zum

Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 50 ml trockenem Benzol, engt zur Trockne ein, reibt mit absolutem Benzol an, saugt rasch ab und erhält die reine Acetoxyverbindung **5**. Da die Verbindungen **5 h—j** sehr feuchtigkeitsempfindlich sind, werden sie bereits beim Umkristallisieren an feuchter Luft teilweise zu den Reduktonen **3 b, c** hydrolysiert.

*3-Acetoxy-4-hydroxy-chinolin-2(1H)-on (5h)*

Aus 3,63 g **2 b** erhält man 2,0 g (91%), farblose Prismen, Schmp. 210 °C (aus Eisessig).



IR: 3 400—2 400 b, m, 1 795 s (Ester—CO), 1 655 s (Amid—CO), 1 620 s, 1 600 s, 1 580  $\text{cm}^{-1}$  s.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 2,26$  (s, CH<sub>3</sub>), 7,1—7,7 (m, 3 arom. H), 7,9 (dd,  $J = 2$  und 7 Hz, H an C-5), 11,1 (s, 1 acides H), 11,6 (s, 1 acides H).

MS:  $m/e = 219$  (9%,  $M^+$ ), 204 (7,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 178 (11), 177 ( $M^+ - \text{CH}_2\text{CO}$ ), 149 (3), 148 (8), 119 (3), 104 (6), 103 (15), 93 (15).

*4-Hydroxy-3-trifluoracetoxy-chinolin-2(1H)-on (5i)*

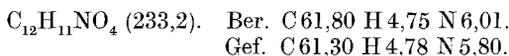
Aus 3,63 g **2 b** erhält man 2,52 g (85%) farblose Prismen, Zers. 260—280 °C.



IR: 3 600—2 600 m (NH, OH, CH), 1 830 s (CO), 1 800 m (CO assoz.), 1 685 s (CO), 1 645 sh, 1 630 sh, 1 590 m, 1 520  $\text{cm}^{-1}$  m.

*3-Acetoxy-4-hydroxy-1-methyl-chinolin-2(1H)-on (5j)*

Aus 3,77 g **2 c** erhält man 1,98 g (91%) farblose Prismen, Schmp. 187—190 °C und Zers.



IR: 2 980 w, 2 940 w, 1 790 sh, 1 775 s (Ester—CO), 1 660 s (Amid—CO), 1 645 sh, 1 610  $\text{cm}^{-1}$  m.

*4-Hydroxy-3-phenylthio-chinolin-2(1H)-on (5k)*

Eine Suspension von 3,63 g (0,01 mol) **2 b** in 50 ml Methanol wird mit 2,2 g (0,02 mol) Thiophenol 24 h bei 20 °C gerührt. Nach Abfiltrieren und zweimaligem Waschen des gebildeten 4-Hydroxy-chinolin-2-ones (**1 b**) mit Methanol werden die vereinigten Lösungen zur Trockne genommen und mehrmals mit Petrolether (30—60 °C) digeriert. Nach Aufnehmen des Rückstandes in Chloroform, Abfiltrieren von Unlöslichem und Einengen kristallisiert man aus Essigester um und erhält 1,30 g (48%) gelbliche Prismen, Schmp. 239—240 °C und Zers. (Lit. Zersp. 240—241 °C<sup>17</sup>). DC, Mischschmp. und IR identisch mit einer authentischen Probe<sup>17</sup>.

*3,3-Dihydroxy-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (Chinisatin-Hydrat 6)*

A) Aus **2 b** und Salpetersäure nach der allgemeinen Darstellungsvorschrift für die Reduktone **3**, Ausb. 43%.

B) 0,47 g (1 mmol) **9** werden in 1 ml DMSO gelöst. Nach Neutralisieren mit

NaHCO<sub>3</sub> und Einengen reibt man mit wenig Wasser an und kristallisiert aus Wasser um. Daten von **6** siehe Tab. 1.

*Trimeres 4-Hydroxy-2-oxo-2H[1]benzopyran 7*

3,62 g (0,01 mol) **2 a** und 4,7 g (0,04 mol) Trifluoressigsäure werden bis zur vollständigen Lösung erwärmt, mit 30 ml Wasser versetzt und zur Trockne genommen. Das hauptsächlich gebildete 4-Hydroxycumarin (**1 a**) und das Iodbenzol werden durch Behandeln mit siedendem Xylol entfernt und der Rückstand mit Methanol angerieben. Man saugt ab, kristallisiert aus Eisessig/Wasser um und erhält 0,40 g (25%) **7**; farblose Prismen, Schmp. 360—365°C u. Zers.

C<sub>27</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub> (482,3). Ber. C 67,22 H 2,93. Gef. C 66,92 H 3,18.

IR: 3 200—2 400 b, m, 1 725 s, 1 670 s, 1 640 sh, 1 625 s, 1 610 sh, 1 570 cm<sup>-1</sup> s.

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 6,05 (s, H an C-3'), 7,20—7,85 (m, 9 aromat. H), 7,9—8,2 (m, 3 peri-H an C-5, C-5' und C-5''), 9,0 (s, 1 acides H).

MS: *m/e* (%) = 339 (11), 338 (22, M<sup>+</sup>—C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), 336 (8, M<sup>+</sup>—C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 321 (5, M<sup>+</sup>—C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>), 261 (6), 260 (6), 178 (14, 3,4-Dihydroxycumarin), 162 (57, 4-Hydroxycumarin), 122 (29), 121 (65), 120 (54), 60 (100), 45 (100), 44 (50), 43 (99).

*Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Alkoxyverbindungen 8*

A) Aus den Iodonium-Yliden **2 b, c**:

0,01 mol **2 b, c** werden unter Zusatz von 1,26 g (0,01 mol) Dimethylsulfat in 100 ml des entsprechenden absol. Alkohols suspendiert und 24 h stehengelassen. Nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat engt man ein, reibt mit Essigester an und kristallisiert aus dem angegebenen Lösungsmittel um.

B) Aus dem Salz **9**:

4,75 g (0,01 mol) **9** werden in 100 ml des entsprechenden absol. Alkohols gelöst und wie unter A) beschrieben weiterbehandelt. Daten der Verbindungen **8 a—c** siehe Tab. 1.

*4-Hydroxy-3-(1-propyloxy)-chinolin-2(1H)-on (8 d)*

Nach Methode B) erhält man aus 4,75 g **9** und 1-Propanol 1,93 g (88%) farblose Prismen, Schmp. 211—215°C u. Zers.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (219,2). Ber. C 65,74 H 5,98 N 6,39.

Gef. C 64,79 H 5,82 N 6,25.

IR: 3 400—2 700 b, m, 1 650 s (CO), 1 605 s, 1 580 cm<sup>-1</sup> s.

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 1,0 (t, *J* = 7 Hz, γ-CH<sub>3</sub>), 1,9 (m, β-CH<sub>2</sub>), 4,1 (t, *J* = 7 Hz, α-CH<sub>2</sub>), 7,1—7,6 (m, 3 aromat. H), 7,85 (dd, *J* = 2 und 7 Hz, H an C-5), 10,4 (s, 1 acides H), 11,6 (s, 1 acides H).

*(4-Hydroxy-2-oxo-1,2-dihydrochinolin-3-yl)-phenyliodonium methylsulfat (9)*

3,63 g (0,01 mol) **2 b** werden mit 5 ml Methanol verrührt und mit 20 ml einer methanolischen Methylschwefelsäurelösung versetzt, die man durch Erhitzen von Dimethylsulfat und Methanol im Verhältnis 1 : 3 erhält. Man saugt den nach kurzem Rühren gebildeten Niederschlag ab, wäscht mit Ether und erhält 4,27 g (90%) farblose Prismen, Schmp. 130—140°C u. Zers.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>INO<sub>6</sub>S (475,3). Ber. C 40,44 H 2,97 N 2,95 S 6,75.

Gef. C 39,95 H 2,90 N 2,91 S 7,14.

IR: 3400—2600 m, 1675 s (CO), 1650 m, 1640 m, 1630 m, 1615 m, 1510  $\text{cm}^{-1}$  m.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3,5$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 7,0—8,1 (m, 9 arom. und 1 acides H), 10,6 (s, 1 acides H), 11,1 (s, 1 acides H), 11,5 (s, 1 acides H).

MS:  $m/e$  (%) = 204 (70, Iodbenzol), 127 (100, I), 95 (10), 94 (10), 77 (15), 76 (70), 75 (12), 74 (11), 73 (24), 50 (68), 49 (42).

*2-Oxo-3-(1-pyridinium)-1,2-dihydro-chinolin-4-olat (10)*

0,48 g (1 mmol) **9** und 1,2 g (11,8 mmol) Pyridin werden in 10 ml absol. Methanol gelöst und 48 h stehengelassen. Nach dem Neutralisieren mit  $\text{NaHCO}_3$  und Einengen reibt man mit wenig Wasser an und erhält nach dem Umkristallisieren aus 1-Propanol 0,15 g (63%) gelbe Prismen, Schmp. 315—320 °C u. Zers. (Lit.-Zersp. 320 °C<sup>3</sup>)\*.

*3-Anilino-4-hydroxy-chinolin-2(1H)-on (11)*

4,75 g (0,01 mol) **9** werden mit 5,6 g (0,06 mol) trockenem Anilin versetzt und 24 h stehengelassen. Nach Behandeln mit je 30 ml Toluol und Wasser saugt man ab, kristallisiert aus 1-Propanol um und erhält 2,37 g (94%) farblose Prismen, Schmp. 285—289 °C u. Zers.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  (252,3). Ber. C 71,42 H 4,80 N 11,10.

Gef. C 71,54 H 4,85 N 11,03.

IR: 3440 m, 3280 m (NH), 3240—2700 b, m, 1655 s (CO), 1640 sh, 1620 sh, 1610 s, 1590  $\text{cm}^{-1}$  s.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6,4$ —6,8 (m, H an C-8 und zwei o-Anilin-H), 6,9—7,8 (m, 5 arom. H), 7,9 (dd,  $J = 7$  und 2 Hz, H an C-5), 10,2 (s, breit, 1 acides H), 11,5 (s, 1 acides H).

MS:  $m/e$  (%) = 253 (20,  $M^+ + 1$ ), 252 (100,  $M^+$ ), 251 (7), 235 (5), 224 (3), 223 (5), 196 (4), 195 (7), 175 (8,  $M - \text{C}_6\text{H}_5$ ), 149 (5), 148 (8), 147 (18, Isatin), 126 (14,  $M^{++}$ ), 125,5 (8,  $M - 1^{++}$ ), 120 (12), 119 (16), 93 (16, Anilin), 92 (14), 77 (24).

*4-Hydroxy-3-(4-hydroxyphenyl)-chinolin-2(1H)-on (12)*

4,75 g (0,01 mol) **9** werden bei 40 °C mit 4,7 g (0,05 mol) Phenol verrührt und 24 h stehengelassen. Nach Behandeln mit je 30 ml Toluol und Wasser saugt man ab, kristallisiert aus Ethanol um und erhält 2,3 g (91%) farblose Prismen, Schmp. 301—303 °C u. Zers. (Lit.-Zersp. 302—304 °C<sup>18</sup>)\*.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6,8$ —7,8 (m, 7 arom. H), 7,9 (dd,  $J = 7$  und 2 Hz, H an C-5), 9,4 (s, 1 acides H), 9,8 (s, 1 acides H), 11,4 (s, 1 acides H).

MS:  $m/e = 254$  (20,  $M^+ + 1$ ), 253 (100,  $M^+$ ), 252 (38), 237 (8), 236 (43), 120 (67), 58 (100).

### Literatur

- <sup>1</sup> VII. Mitt.: Peichl E. N., Kappe Th., Arch. Pharm., im Druck; VI. Mitt.: Habib N. S., Kappe Th., J. Heterocycl. Chem., im Druck; IV. und V. Mitt. siehe<sup>2</sup>.  
<sup>2</sup> Kappe Th., Korbuly G., Pongratz E., Monatsh. Chem. **114**, 303 (1983); Z. Naturforsch. **38 b**, 398 (1983).

\* DC-Verhalten, Mischschmelzpunkte und IR-Spektren der Verbindungen sind identisch mit denen entsprechender authentischer Proben.

- <sup>3</sup> Kappe Th., Korbuly G., Stadlbauer W., Chem. Ber. **111**, 3857 (1978).
- <sup>4</sup> Zimäts B., Dissertation, Universität Graz, 1970, S. 38 und 55; Lang G., Dissertation, Universität Graz, 1972, S. 10 und 59.
- <sup>5</sup> Pongratz E., Dissertation, Universität Graz, 1979, S. 71 ff.
- <sup>6</sup> Kappe Th., Hariri M., Pongratz E., Monatsh. Chem. **112**, 1211 (1981).
- <sup>7</sup> Arndt F., Loewe L., Ün R., Ayca E., Chem. Ber. **84**, 319 (1951).
- <sup>8</sup> Bayer A. v., Homolka B., Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 2218 (1883); Arndt F., Loewe L., Ayca E., Chem. Ber. **84**, 339 (1951).
- <sup>9</sup> Ziegler E., Kappe Th., Monatsh. Chem. **96**, 889 (1965).
- <sup>10</sup> Ziegler E., Werner L. F., Kappe Th., Monatsh. **100**, 610 (1969); Friedländer P., Müller F., Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2010 (1887).
- <sup>11</sup> Huebner C. F., Link K. P., J. Amer. Chem. Soc. **67**, 99 (1945).
- <sup>12</sup> Meunier P., Mentzer C., Vinet A., Helv. Chim. Acta **29**, 1291 (1946).
- <sup>13</sup> Witoszynskij Th., Dissertation, Universität Graz, 1972, S. 111.
- <sup>14</sup> Ziegler E., Salvador R., Kappe Th., Monatsh. Chem. **93**, 1367 (1962).
- <sup>15</sup> Faber K., Dissertation, Universität Graz, 1981, S. 31.
- <sup>16</sup> Kappe Th., Lender E., Ziegler E., Monatsh. Chem. **93**, 1367 (1962).
- <sup>17</sup> Lefeuve A., Mentzer C., Bull. Soc. Chim. France **1964**, 623.
- <sup>18</sup> Kappe Th., Ziegler E., Reichel-Lender E., Fritz P., Monatsh. Chem. **100**, 951 (1969).