

ZUR DARSTELLBARKEIT VON SPIROBENZTHIAZOLEN UND 6-RING-N- UND O-HETEROCYCLISCHER SPIRANE—1

C. SCHIELE,* D. STAUDACHER, D. HENDRIKS und G. ARNOLD

AEG-TELEFUNKEN Forschungsinstitut 79 Ulm/Donau

(Received in Germany 19 February 1968; accepted for publication 1 March 1968)

Zusammenfassung—Bei definiert vorgenommenen Zyklisierungsversuchen an *o*-Hydroxyarylvinyl-derivaten *N*-alkylierter *N*-Heterozyklen konnte in keinem Fall ein Spiran isoliert werden.

Abstract—Defined attempts to get spirocyclic compounds from *o*-hydroxyaryl-derivates of *N*-alkylated *N*-heterocycles failed. In no case could a spiran be isolated.

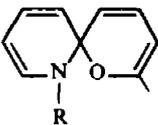
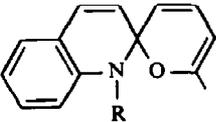
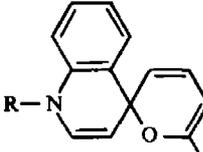
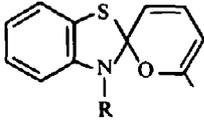
VOR kurzem untersuchten wir den Verlauf der Kondensationen einiger 2- bzw. 4-methylsubstituierter *N*-Heteroaromaten mit aromatischen *o*-Hydroxyaldehyden;¹ die dabei erhaltenen Resultate sollen nunmehr durch Aussagen zur Zyklisierbarkeit der den Ergebnissen dieser Untersuchung entsprechend als zyklisierbar erscheinenden Kondensationsprodukte ergänzt werden. Eine Abklärung der Darstellbarkeit von Spiranen des oben genannten Typs erschien besonders deshalb geboten, weil die bislang vorliegenden Ergebnisse kein einheitliches Bild dazu lieferten—einen Überblick vermittelt Tabelle 1.

Die im Folgenden beschriebenen generellen Untersuchungen zu diesem Thema wurden durch unsere Befunde bei Versuchen zur Darstellung der unbestritten als darstellbar angesehenen Spirobenzthiazole^{2,8} ausgelöst: Hier werden bei der Zugabe von NH₄OH zur methanolischen Lösung des 2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)-vinyl-*N*-methylbenzthiazoliummethosulfats (MeBTN) dunkelviolette Mikrokriställchen vom Schmp. 220–223° erhalten. Suspendiert man MeBTN in wenig Methanol oder Äther und versetzt mit dem Ionenaustauscher Merck III, so geht es in Lösung, und nach kurzer Zeit scheidet sich in Methanol ein hellgelber Festkörper ab, bei dem es sich, IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt zufolge, um das 2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylbenzthiazol handelt, das auch aus der gelb gefärbten ätherischen Lösung anfällt. Im Gegensatz dazu führt die Zugabe von Merck III zu einer methanolischen Lösung von MeBTN nach Filtration und Einengen der Lösung zu dunkelviolettten Nadeln vom Schmp. 215–216°. Ähnliche Beobachtungen wurden an anderen als darstellbar angesehenen Verbindungen gemacht: In keinem Fall konnte dabei auf irgendeinem der bekannten Wege in einer Vielzahl von Lösungsmitteln bei einem Zyklisierungsversuch das gewünschte Spiran erhalten werden, weshalb auch das von uns als Spiran angesprochene, bei Zyklisierungsversuchen des 2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-*N*-methylchinoliniummethosulfats erhaltene Produkt⁶ erneut in diese Untersuchungen einbezogen wurde.

Unsere neuerlichen Zyklisierungsversuche zum Erhalt der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungstypen sollten diesmal unter definierten Bedingungen mit *N*-methylierten, *N*-äthylierten und *N*-benzoylierten *o*-Hydroxyarylvinylderivaten

* Neue Anschrift: Chemische Landesuntersuchungsanstalt 7 Stuttgart

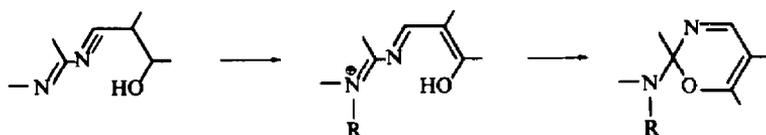
TABELLE 1

Spirantyp	Literaturaussage	
	{ nicht darstellbar nicht darstellbar darstellbar ⁴	(Merocyanin) ² (Spirain) ³
	nicht darstellbar	(Merocyanin) ²
	{ nicht darstellbar nicht darstellbar darstellbar ⁶	(Merocyanin) ² (Spirain) ⁵
	nicht darstellbar	(Merocyanin) ⁷
	{ nicht darstellbar darstellbar ^{2, 8}	(Spirain) ⁵

der entsprechenden N-Heterocyclen durchgeführt werden. Überraschend war dabei, dass bei keiner der eingesetzten *o*-Hydroxyarylvinylverbindungen in Benzol ein N-Benzoylderivat erhalten werden konnte, denn mit Ausnahme von **7**, **10** und **22**, die die *O*-benzoylierten Hydrochloride lieferten, wurden die *o*-Hydroxyarylvinylverbindungen hierbei unverändert zurückerhalten. Die nach der Präparation der N-Alkylderivate von uns gewählte Methode bei den Zyklisierungsversuchen bestand in der Zugabe einer äquivalenten Menge äthanolischen Naturiumäthylats zu einem Äquivalent der in Petroläther suspendierten N-Alkylderivate der einzelnen *o*-Hydroxyarylvinylverbindungen; formal war dabei eine stöchiometrische Umsetzung zu erwarten. Nach der dabei zu beobachtenden spontanen Farbveränderung wurde die Reaktion unter gelindem Erwärmen bei Stickstoffspülung durch den aufgesetzten Rückflusskühler zu Ende gebracht, das Reaktionsgemisch am Rotavapor zur Trockene abgezogen, die Rückstände mit Essigester oder Methyläthylketon extrahiert und die aus diesen Lösungsmitteln anfallenden Primärkristallisate erneut aus Benzol rekristallisiert bzw. mit Benzol extrahiert.

Das Ergebnis der solcherart durchgeführten Zyklisierungsversuche sieht so aus, dass in keinem Falle ein Spiram isoliert werden konnte, sondern entweder die *o*-Hydroxyarylvinylverbindungen oder zwitterionische "Spiraine" anfielen. Gegenteilige Befunde bei der Darstellung einzelner Verbindungen beruhten somit auf einer Fehlinterpretation von UV/VIS- bzw. IR-Spektren, wie aus spektralen Untersuchungen über das Verhalten der hier zu Zyklisierungsversuchen eingesetzten Verbindungen hervorging.⁹

In einer weiteren Versuchsreihe sollte schliesslich die Darstellbarkeit von Spiroxazinen untersucht werden. Zyklisierungsversuche an den N-Alkylderivaten der entsprechenden Azomethine schienen insofern Aussicht auf Erfolg zu versprechen, als sich diese mit Ausnahme des N-*o*-Hydroxybenzyliden-2-aminobenzthiazols 33 in Eisessig mit 0.1-n-HClO₄ unzersetzt potentiometrisch titrieren liessen und aus dem Titrationsverlauf ersichtlich war, dass nur ein Stickstoffatom protoniert wurde; die IR-Spektren der Perchlorate wiesen eine Protonierung am Ringstickstoff aus. Kein N-Alkylderivat konnte jedoch definiert erhalten werden, so dass eine Darstellungsmöglichkeit von Spiroxazinen der hier untersuchten 2- und 4-NH₂-substituierten N-Heterocyclen auf dem skizzierten Wege verneint werden kann.



Den IR-Befunden nach scheint die Quaternärisierung des Ringstickstoffs das Auftreten von Tautomeren zu verursachen, deren Vorliegen aus den Spektren der nichtprotonierten Schiff'schen Basen nicht entnommen werden kann.

EXPERIMENTELLES

2-*o*-Hydroxystyrylpyridin 1 und dessen N-Methylmethosulfat 2 wurden beschrieben.³

2-*o*-Hydroxystyryl-N-äthylpyridiniumäthylsulfat 3 wurde aus 4 gr 1 in 50 ml Äthanol durch Zutropfen von 3 gr Diäthylsulfat unter Rühren und Erwärmen erhalten. Nach einer Reaktionszeit von 5 Std. kristallisieren nach Anfällen mit Äther gelbe Kristallnadelchen, die sich ab 110° zersetzen. (Ber: C, 58.10; H, 6.02; N, 3.99. C₁₅H₁₆ON]C₂H₅SO₄ (351.43) Gef: C, 58.3; H, 6.3; N, 4.0%; IR-Spektrum (KBr): 3380, 3150 (OH) 3000–2500 (OH, N-C₂H₅); 1634 (C=C); 1538 (C=O); 1112 (C₂H₅SO₄); 764, 742 cm⁻¹ (γCH). 2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylpyridin 4 und dessen N-Methylmethosulfat 5 wurden beschrieben.³

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-äthylpyridiniumäthylsulfat 6 wurde aus 2.5 gr 4 in 50 ml Äthanol durch Zutropfen von 3 gr Diäthylsulfat unter Rühren und Erwärmen erhalten, beim Abkühlen kristallisiert 6 aus. Aus Methanol grüngelbe Nadeln vom Schmp. 163–165°. (Ber: C, 62.82; H, 5.78; N, 3.49. C₁₉H₁₈ON]C₂H₅SO₄ (401.48) Gef: C, 62.6; H, 5.8; N, 3.3-6%; IR-Spektrum (KBr): 3250, 3160, 3100 (OH); 2990, 2965, 2905, 2858, 2765 (C₂H₅); 1625 (C=C); 1571 (C=N); 1540 (C=O); 1436, 1378 (C₂H₅); 1189, 1012 (SO₄); 824, 786, 763, 747 cm⁻¹ (γCH). 4-*o*-Hydroxystyrylpyridin 7 und dessen N-Methyljodid 8 wurden beschrieben.¹

4-*o*-Hydroxystyryl-N-äthylpyridiniumjodid 9 wurde aus 2 gr 7 durch Zutropfen von 3.1 gr Äthyljodid unter Rühren und Erwärmen erhalten. Beim Abkühlen kristallisiert 9 aus. Die Rekristallisation aus Methanol ergibt gelbe Nadeln vom Schmp. 189–190°. (Ber: C, 51.00; H, 4.57; N, 3.97. C₁₅H₁₆ON]J (353.21) Gef: C, 50.8; H, 4.7; N, 3.9%; IR-Spektrum (KBr) 3320, 3240, 3130 (OH); 3045, 2983, 2945, 2880 (C₂H₅); 1641 (C=C); 1561 (C=N); 1445, 1380 (C₂H₅); 1165 (C=O); 833, 761 cm⁻¹ (γCH). 4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylpyridin 10 und dessen N-Methyljodid 11 wurden beschrieben.¹

4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-äthylpyridiniumjodid 12, wurde analog 9 erhalten. Nach einer Reaktionszeit von 5 Std. kristallisieren über Nacht gelborange Nadeln. Aus Methanol Schmp. 230–232°.

(Ber: C, 56.58; H, 4.50; N, 3.48. $C_{19}H_{18}ONJJ$ (403.27) Gef: C, 56.5; H, 4.7; N, 3.5%); IR-Spektrum (KBr): 3140 (OH); 2990, 2970, 2860 (C_2H_5); 1640 (C=C); 1565 (C=N); 1430, 1375 (C_2H_5); 1176 (C—O); 828, 816, 748 cm^{-1} (γCH).

2-o-Hydroxystyrylchinolin **13** Bei literaturanaloger Darstellung⁶ Schmp. 129–130°. Nach Lösen in Pyridin, Ausfällen mit Wasser und Kristallisation aus Methanol, gelbe Mikronadeln vom Schmp. 215–217°. (Ber: C, 82.56; H, 5.30; N, 5.67. $C_{17}H_{13}ON$ (247.3) Gef: C, 82.6; H, 5.4; N, 5.5%); IR-Spektrum (KBr): 3000–2400 (OH, Chelat); 1628 (C=C); 1569 (C=N); 817, 785, 777, 755, 746 cm^{-1} (γCH).

2-o-Hydroxystyryl-N-methylchinoliniummethosulfat **14** wurde aus 2.47 gr **13** und 2.5 gr Dimethylsulfat unter Rühren und Erwärmen in 50 ml Methanol erhalten. Über Nacht kristallisierten organefarbene grobe Kristalle vom Schmp. 210–212°. (Ber: C, 61.10; H, 5.13; N, 3.76. $C_{18}H_{16}ON]CH_3SO_4$ (373.44) Gef: C, 60.8; H, 5.3; N, 3.6%); IR-Spektrum (KBr): 3200 (OH); 3100–2700 (OH, CH_3); 1654 (C=C); 1542 (C—O); 1433, 1376 (CH_3); 1207, 1005 (CH_3SO_4); 819, 774, 760 cm^{-1} (γCH).

2-o-Hydroxystyryl-N-äthylchinoliniumjodid **15** wurde analog **9** dargestellt. Über Nacht kristallisierten gelbe Nadeln. Zersetzung ab 135°. (Ber: C, 53.83; H, 4.79; N, 3.70. $C_{17}H_{18}ONJJ$ (379.25) Gef: C, 53.6; H, 5.1; N, 3.6%); IR-Spektrum (KBr): 3500, 3340, 3257 (OH); 3000–2600 (OH, C_2H_5); 1648 (C=C); 1575 (C=N); 1541 (C—O); 1389 (C_2H_5); 837, 765, 760, 736 cm^{-1} (γCH).

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylchinolin **16** Bei literaturanaloger Darstellung⁶ Schmp. 138–140°. Nach Lösen in Pyridin, Ausfällen mit Wasser und Kristallisation aus Methanol gelbe Mikrokrällchen vom Schmp. 219–221°. (Ber: C, 84.82; H, 5.08; N, 4.72. $C_{21}H_{15}NO$ (297.35) Gef: C, 85.0; H, 5.0; N, 4.8%); IR-Spektrum (KBr): 3000–2400 (OH, Chelat); 1621 (C=C); 1565 (C=N); 1316 (C—N); 816, 808, 775, 750, 741 cm^{-1} (γCH).

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-methylchinoliniummethosulfat **17** wurde analog **14** dargestellt. Nach Kristallisation aus Methanol, rote Nadeln vom Schmp. 215–216°. (Ber: C, 65.23; H, 5.00; N, 3.31. $C_{22}H_{18}ON]CH_3SO_4$ (423.50) Gef: C, 65.5; H, 4.9; N, 3.5%); IR-Spektrum (KBr): 3180, 3127 (OH); 3000–2700 (OH, $\dot{N}CH_3$); 1645 (C=C); 1569 (C=N); 1196 (CH_3SO_4); 842, 822, 774, 751, 746 cm^{-1} (γCH).

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-äthylchinoliniumäthylsulfat **18** wurde analog **6** dargestellt. Aus Methanol rote Nadeln vom Schmp. 195–196°. (Ber: C, 66.50; H, 5.58; N, 3.10. $C_{23}H_{20}ON]C_2H_5SO_4$ (451.55) Gef: C, 66.6; H, 5.3; N, 3.3%); IR-Spektrum (KBr): 3200–2600 (OH, $\dot{N}C_2H_5$); 1644 (C=C); 1566 (C=N); 1380 (C_2H_5); 1211, 1012 ($C_2H_5SO_4$); 823, 783, 766, 746 cm^{-1} (γCH). *4-o-Hydroxystyrylchinolin* **19** und dessen N-Methyljodid **20** wurden beschrieben.¹

4-o-Hydroxystyryl-N-äthylchinoliniumäthylsulfat **21** wurde aus 2.47 gr **19** durch Zutropfen von 3 gr Diäthylsulfat unter Rühren und Erwärmen in 50 ml Methanol erhalten. Nach Kristallisation aus Methanol orange Nadeln vom Schmp. 210–212°. (Ber: C, 62.82; H, 5.78; N, 3.49. $C_{19}H_{18}ON]C_2H_5SO_4$ (401.48) Gef: C, 60.9; H, 5.3; N, 3.6%); IR-Spektrum (KBr): 3250, 3180 (OH); 3000–2600 (OH, $\dot{N}C_2H_5$); 1637 (C=C); 1590 (C=N); 1543 (C—O); 1389 (C_2H_5); 1199, 995 ($C_2H_5SO_4$); 837, 820, 771, 750 cm^{-1} (γCH). *4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylchinolin* **22** und dessen N-Methyljodid **23** wurden beschrieben.¹

4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-äthylchinoliniumäthylsulfat **24**. Zu 2.97 gr **22** in 50 ml Methanol wurden unter Erwärmen und Rühren 3.08 gr Diäthylsulfat zugetropft. Die Reaktion macht sich durch eine sofortige Verfärbung von gelb nach rot bemerkbar; nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde geht die Styrylverbindung vollständig in Lösung. Beim Abkühlen kristallisiert **24** aus. Aus Methanol rote Nadeln vom Schmp. 198–200°. (Ber: C, 66.50; H, 5.58; N, 3.11. $C_{23}H_{20}ON]C_2H_5SO_4$ (451.55) Gef: C, 66.3; H, 5.4; N, 3.2%); IR-Spektrum (KBr): 3260–2700 (OH, C_2H_5); 1632 (C=C); 1568 (C=N); 1541 (C—O) 1434, 1392 (C_2H_5); 1189, 1005 ($C_2H_5SO_4$); 814, 759, 752 cm^{-1} (γCH). *2-o-Hydroxystyrylbenzthiazol* **25**, *2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylbenzthiazol* **26** sowie dessen N-Methylmethosulfat **27** wurden beschrieben.¹ Ebensoveng wie die Darstellung des N-Methylmethosulfates von **25** gelang die Darstellung von dessen N-Äthyljodid oder N-Äthyläthosulfat.

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-äthylbenzthiazoliumäthylsulfat **28**. Zu 3 gr **26** in 50 ml Äthanol wurden unter Rühren und Erwärmen 7.5 gr Diäthylsulfat zugetropft. Die Reaktion verläuft sehr langsam, wobei sich die zuerst grüne Styrylverbindung nach rot verfärbt. Aus Methanol rote Nadeln, die durch Auskochen mit Essigester von nichtumgesetzter Styrylverbindung befreit wurden und danach einen Schmp. von 200–201° aufwiesen. (Ber: C, 60.37; H, 5.08; N, 3.07. $C_{31}H_{18}ONS]C_2H_5SO_4$ (457.56) Gef: C, 60.3; H, 4.8; N, 3.2%); IR-Spektrum (KBr): 3120–2600 (OH, C_2H_5); 1622 (C=C); 1567 (C=N); 1536 (C—O); 1185, 1004 ($C_2H_5SO_4$); 818, 760, 745 cm^{-1} (γCH).

N-o-Hydroxybenzyliden-2-aminopyridin **29** 47 g 2-Aminopyridin (0.5 Mol) und 61 g Salicylaldehyd (0.5 Mol) in 100 ml Äthanol wurden unter Zusatz von 5 Tropfen Piperidin 5 Std. nach Wizinger⁵ kon-

densiert. Der Ansatz verfärbt sich im Verlauf der Reaktion von hellgelb nach braunrot. Fälln mit H_2O und NH_4OH -Zugabe liefert ein braungelbes Rohprodukt. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus hochsiedendem Petroläther orangefarbene Mikrokriställchen vom Schmp. $64-66^\circ$ (Lit.¹⁰ 69° , $66-67^\circ$). (Ber: C, 72.74; H, 5.09; N, 14.13. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (198.21) Gef: C, 72.9; H, 5.0; N, 14.2%; IR-Spektrum (KBr): 3000–2500 (NH); 1609 (C=N); 1556 (C=N); 1279 (C—N); 994 (Pyridin); 791 (γCH Pyridin); 758 cm^{-1} (γCH).

N-o-Hydroxybenzyliden-2-aminopyridiniumperchlorat **30** wurde aus **29** bei der Titration in Eisessig als hellgelbes mikrokristallines Produkt vom Schmp. $160-163^\circ$ erhalten. (Ber: C, 48.25; H, 3.71; N, 9.38. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}_2$] ClO_4 (298.66) Gef: C, 48.4; H, 3.9; N, 9.5%; IR-Spektrum (KBr): 3290–2700 (OH, NH); 1664 (C=O); 1567 (C=N); 1532 (C=O); 1111, 1029, 629 (ClO_4); 772, 748 cm^{-1} (γCH).

N-2-Hydroxy-1-naphthylmethylen-2-aminopyridin **31**. 47 g 2-Aminopyridin (0.5 Mol) und 86 g 2-Oxynaphthaldehyd(1) in 100 ml Äthanol wurden unter Zusatz von 5 Tropfen Piperidin 5 Std. nach Wizinger⁵ kondensiert. Nach mehrmaliger Kristallisation aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. $178-179^\circ$. (Ber: C, 77.38; H, 4.87; N, 11.29. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (248.27) Gef: C, 77.5; H, 4.7; N, 11.35%; IR-Spektrum (KBr): 3000–2200 (NH); 1563 (C=N); 1544 (C=O); 1285 (C—N); 991 (Pyridin); 777 (γCH Pyridin); $838, 752\text{ cm}^{-1}$ (γCH).

N-2-Hydroxy-1-naphthylmethylen-2-aminopyridiniumperchlorat **32** wurde aus **31** in Form gelber Mikrokriställchen vom Schmp. $208-210^\circ$ erhalten. (Ber: C, 55.12; H, 3.76; N, 8.04. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}_2$] ClO_4 (348.74) Gef: C, 55.4; H, 3.9; N, 7.9%; IR-Spektrum (KBr): 3480, 3420 (NH); 3247–2600 (OH, NH); 1664 (C=O); 1620 (C=C); 1555 (C=N); 1533 (C=O); 1111, 1092, 628 (ClO_4); 830, 776, 751 cm^{-1} (γCH).

N-o-Hydroxybenzyliden-2-aminobenzthiazol **33** wurde aus 15.1 g 2-Aminobenzthiazol und 12.1 g Salicylaldehyd in 100 ml Äthanol unter Zusatz von 5 Tropfen Piperidin 5 Std. nach Wizinger⁵ kondensiert. Fälln mit H_2O und NH_4OH -Zugabe liefert ein gelbes festes Produkt. Nach Kristallisieren aus Methanol gelbe mikrokristalline Nadelchen vom Schmp. $145-146^\circ$. (Ber: C, 66.15; H, 3.97; N, 11.03. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OSN}_2$ (252.3) Gef: C, 66.4; H, 4.0; N, 11.2%; IR-Spektrum (KBr): 2400–3000 (NH); 1607, 1572 (C=N); 1559 (C=O); 764, 725 (γCH Benzthiazol); 755 cm^{-1} (γCH).

N-2-Hydroxy-1-naphthylmethylen-2-aminobenzthiazol **34**. 15.1 g 2-Aminobenzthiazol und 17.2 g 2-Oxynaphthaldehyd(1) in 100 ml Äthanol wurden unter Zusatz von 5 Tropfen Piperidin 5 Std. nach Wizinger⁵ kondensiert. Nach Kristallisation des braunen, körnigen Rohproduktes aus Benzol orangegelbe Tafeln vom Schmp. $212-213^\circ$. (Ber: C, 71.03; H, 3.98; N, 9.21. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{OSN}_2$ (304.35) Gef: C, 71.4; H, 4.0; N, 9.2%; IR-Spektrum (KBr): 1557 (C=N); 1554 (C=O); 825, 745 (γCH); 764, 730 cm^{-1} (γCH Benzthiazol).

N-2-Hydroxy-1-naphthylmethylen-2-aminobenzthiazoliumperchlorat **35** wurde aus **34** als dunkelrotes mikrokristallines Produkt vom Schmp. $215-218^\circ$ erhalten. (Ber: C, 53.42; H, 3.0; N, 6.93. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{S}$] ClO_4 (404.82) Gef: C, 53.5; H, 3.0; N, 6.8%; IR-Spektrum (KBr): 3200–2700 (OH, NH); 1643 (C=O), 1562 (C=N), 1513 (C=O); 1108, 628 (ClO_4); 828, 753 cm^{-1} (γCH).

N-o-Hydroxybenzyliden-4-aminochinaldin **36**. 79.1 g 4-Aminochinaldin und 61 g Salicylaldehyd wurden in 100 ml Äthanol gelöst und 5 Std. Rückfluss gekocht. Das anfallende hellbraune Rohprodukt wurde mehrmals in Methanol gelöst und mit Äther gefällt. Man erhält so ein hellbraunes, dünnschichtchromatographisch einheitliches, amorphes Produkt vom Schmp. $196-198^\circ$. (Ber: C, 77.83; H, 5.39; N, 10.68. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ (262.32) Gef: C, 75.5; H, 5.1; N, 9.6%).

N-o-Hydroxybenzyliden-4-aminochinaldiniumperchlorat **37** wird bei der Titration von **36** in Eisessig mit 0.1-n-HClO₄ erhalten. Hellbraune Mikrokristalle vom Schmp. $220-223^\circ$. (Ber: C, 56.30; H, 4.17; N, 7.72. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ON}_2$] ClO_4 (362.78) Gef: C, 56.1; H, 4.0; N, 7.6%; IR-Spektrum (KBr): 3370–2800 (OH, NH, CH); 1712 (C=O); 1639 (C=O, C=N); 1558 (C=N); 1540 (C=O), 1108, 1091, 628 (ClO_4); 758 cm^{-1} (γCH).

N-2-Hydroxy-1-naphthylmethylen-4-aminochinaldin **38**. 79.1 g 4-Aminochinaldin und 86 g 2-Oxynaphthaldehyd(1) wurden in 100 ml Äthanol gelöst und Rückfluss gekocht. Aus dem mehrmals in Methanol gelösten und mit Äther gefällten Kondensat resultiert ein braunes Produkt vom Schmp. $189-193^\circ$, dessen Analysenwerte vom Sollwert abweichen und für das durch potentiometrische Titration mit 0.1-n-HClO₄ in Eisessig ein Gehalt an 50% Schiff'scher Base festgestellt werden kann. Das bei der Titration anfallende Perchlorat **39** wurde abfiltriert und mit Eisessig und Äther gewaschen. Dunkelbraune, grobe Kristalle vom Schmp. $230-235^\circ$. (Ber: C, 61.14; H, 4.15; N, 6.78. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_2$] ClO_4 (410.84) Gef: C, 64.5; H, 4.7; N, 6.0%; IR-Spektrum (KBr): 3428, 3363, 3305, 3255–2800 (OH, NH, CH₃); 1712 (C=O); 1638 (C=O, C=N); 1558 (C=N); 1105, 628 (ClO_4); 819, 783, 759 cm^{-1} (γCH). Beim Lösen des Perchlorates in Methanol und Zugabe von NH_4OH wird wieder **38** in dunkelbraunen Mikrokristallen vom Schmp. $186-190^\circ$ erhalten. die Uneinheitlichkeit der Schiff'schen Base ist auch hier aus den Analysenwerten ersichtlich.

(Ber: C, 80.74; H, 5.17; N, 8.97. $C_{21}H_{16}ON_2$ (310.37) Gef: C, 78.0; H, 5.6; N, 8.3%). Die entsprechenden Schiff'schen Basen des 4-Aminopyridins konnten von uns nicht erhalten werden.

LITERATUR

- ¹ C. Schiele und D. Staudacher, *Tetrahedron* **24**, 471 (1968).
- ² E. B. Knott, *J. Chem. Soc.* 3038 (1951).
- ³ C. Schiele, M. Ruch und D. Hendriks, *Tetrahedron* **23**, 3733 (1967).
- ⁴ O. Chaudé, *Cah. Phys.* **52**, 46 (1954).
- ⁵ R. Wizinger und H. Wenning, *Helv. Chim. Acta* **23**, 247 (1940).
- ⁶ C. Schiele und H. O. Kalinowski, *Liebigs Ann.* **696**, 81 (1966).
- ⁷ J. E. Lohr und G. Kortüm, *Ber Bunsenges. Physikal. Chem.* **70**, 817 (1966).
- ⁸ Brit. Patent 887.902.
- ⁹ C. Schiele, D. Staudacher, K. Halfar und G. Arnold, *Tetrahedron* **24**, 5023 (1968).
- ¹⁰ O. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **32**, 1301 (1899).