

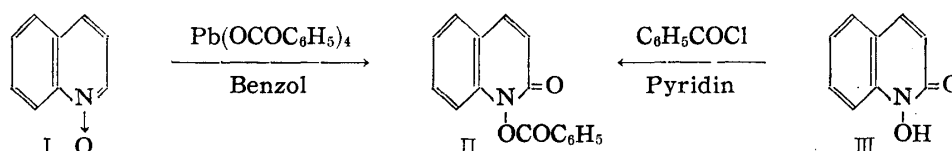
Note

[Chem. Pharm. Bull.]
11 (12) 1586 ~ 1587

UDC 547.852.7.07

Akihiro Ohta : Über eine Reaktion der N-Oxyde der Chinolin-Reihe mit Bleitetraacetat (II).¹⁾(Organisch-synthetisches Laboratorium des Forschungsinstituts für physikalische und chemische Forschungen*¹⁾)

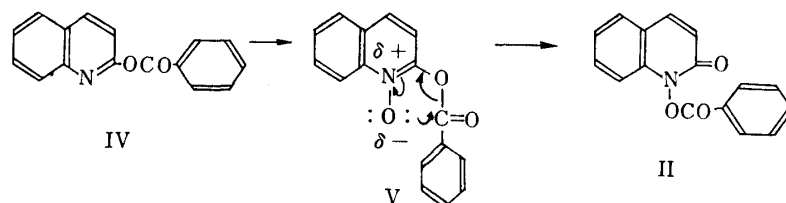
Vor kurzem haben Ochiai und Ohta gezeigt,¹⁾ dass die N-Oxyde der Chinolin-Reihe bei der Oxydation mit Bleitetraacetat in Benzol-Lösung die entsprechende N-Hydroxycarboystyryl-Derivate ergeben. Dabei haben sie vermutet, dass die Reaktion höchst wahrscheinlich *via* N-Acetoxy-carboystyryl als Zwischenprodukt verläuft. In der Bestätigung dieser Vermutung wurde nun tatsächlich bemerkt, dass Chinolin-N-oxyd (I) bei analoger Oxydation mit Bleitetraacetat²⁾ N-Benzoyloxycarboystyryl (II) ergibt. Chinolin-N-oxyd (I) ergab nämlich beim Erhitzen mit 1.1 Mol Bleitetraacetat in Benzol-Lösung N-Benzoyloxycarboystyryl (II) als Prismen vom Schmp. 128~131^{o3)} in einer Ausbeute von etwa 50%.



Die Konstitution von (II) wurde durch eine Mischprobe mit dem durch Benzoylierung von N-Hydroxycarboystyryl (III) hergestellten Präparat sowie durch die Übereinstimmung der Infrarot-Spektren beider Präparate bestätigt.

Ferner aus Interesse an dem Mechanismus dieser Reaktion, wurde 2-Benzoyloxychinolin⁴⁾ (IV) mit Permaleinsäure⁵⁾ oxydiert, wobei, statt dem erwarteten 2-Benzoyloxychinolin-N-oxyd (V), das N-Benzoyloxycarboystyryl (II) erhalten wurde. Bei 48-stündigem Stehenlassen von 2-Benzoyloxychinolin (IV) mit 3 Molen 90% H_2O_2 und Maleinsäureanhydrid in einer Lösung von Methylenchlorid wurde nämlich N-Benzoyloxycarboystyryl (II) mit einer Ausbeute von 57% erhalten. 2-Benzoyloxychinolin-N-oxyd wurde dabei nicht isoliert, das durch sofortige Umlagerung der Benzoylgruppe in N-Benzoyloxycarboystyryl (II) übergegangen sein muss.

Hieraus ist ersichtlich, dass die Reaktion von Chinolin-N-oxyd mit Bleitetraacetat



*1 Kamifujimae-cho, Komagome, Bunkyo-ku, Tokio (太田明広).

1) Gleichzeitig CXLIII. Mitteilung über "Polarisation der heterozyklischen Ringe mit aromatischem Charakter." CXLII. E. Ochiai, A. Ohta : Sci. Papers I.P.C.R., **56**, 290 (1962).

2) D.H. Hey, C.J.M. Stirling, G.H. Williams : J. Chem. Soc., **1954**, 2747.

3) C. Kaneko : Dieses Bulletin, **7**, 273 (1959).

4) C.J. Cavallito, T.H. Haskell : J. Am. Chem. Soc., **66**, 1166 (1944).

5) R.W. White, W.D. Emmons : Tetrahedron, **17**, 31 (1962).

auch über 2-Acetoxychinolin-N-oxyl und dann N-Acetoxycarbostyryl schreitet, welches letzteres im Vergleich zu (II) leichter hydrolysierbar ist.

Die Tatsache,¹⁾ dass sich die Ausbeute an N-Hydroxycarbostyryl bei dieser Oxydation erniedrigt, wenn man die Reaktion in Eisessig-Lösung ausführt, weist auf eine homolytische Natur der Reaktion hin, wie bei der Bleitetraacetat-Oxydation üblich ist. Das entstehende Acyloxyradikal würde zuerst in die α -Stellung des Chinolinkerns eingreifen und durch darauf folgende Acyumlagerung in N-Acyloxycarbostyryl übergehen.

Experimentelles*²

Einwirkung von Bleitetraacetat auf Chinolin-N-oxyl (I)—0.73 g Chinolin-N-oxyl (I) wurden in 30 ml Benzol gelöst, 3.44 g (1.1 Mol) $\text{Pb}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_4$ zugesetzt und 2 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Der hierbei ausgeschiedene Niederschlag wurde filtriert und mit Benzol gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt und mit H_2O und dann mit wässriger NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Von wässriger Waschlösung wurden etwa 100 mg Chinolin-N-oxyl (I) regeneriert. Die benzolische Lösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft und der ölige Rückstand sofort an Florisil chromatographiert. Die mit Benzol und dann mit Benzol- CHCl_3 (4:1) eluierten Fraktionen ergaben 656.3 mg (49.2%) Kristalle, die beim Umkristallisieren aus Isopropyläther Prismen von Schmp. 128~131° ergaben. Eine Mischprobe mit dem durch Benzoylierung von N-Hydroxycarbostyryl (III) hergestellten Präparat von N-Benzoyloxycarbostyryl (II) zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

2-Benzoyloxychinolin (IV)—Das nach Haskell, *et al.*⁴⁾ durch analoge Behandlung von Carbostyryl hergestellte 2-Benzoyloxychinolin (IV) zeigte einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt (Schmp. 79~81°) im Vergleich mit demjenigen von Haskell, *et al.* (Schmp. 95°), zeigte jedoch nur eine Carbonyl-Bande (1720cm^{-1} , in CHCl_3), sodass dasselbe rein war.

Oxydation von 2-Benzoyloxychinolin (IV) mit Permalleinsäure—1. Zu einer Lösung von 25.5 mg 90% igem wässrigem H_2O_2 (3 Molen) und 92.3 mg (3.75 Molen) Maleinsäureanhydrid in 5 ml CH_2Cl_2 wurden 62.5 mg 2-Benzoyloxychinolin (IV) zugesetzt und 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde mit kalter gesättigter NaHCO_3 -Lösung und dann mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft, wobei es einen kristallinen Rückstand ergab. Der letztere zeigte in seinem IR Spektrum zwei Carbonyl-Banden bei 1790 und 1680cm^{-1} (CHCl_3), sodass er ein Gemisch von Carbostyryl und N-Benzoyloxycarbostyryl (II) darstellt.

2. Eine Mischung von 125.0 mg 2-Benzoyloxychinolin (IV), 51 mg (3 Molen) 90% igem H_2O_2 , 184.6 mg (3.75 Molen) Maleinsäureanhydrid und 10 ml CH_2Cl_2 wurde 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Reaktionsmischung wurde mit kalter gesättigter NaHCO_3 -Lösung und dann mit 2N NaOH Lösung gewaschen, und nach dem Trocknen über Na_2SO_4 *in vacuo* eingedampft. 76.5 mg (57.5%) kristallinischer Rückstand, der beim Umkristallisieren aus Isopropyläther schwach orange Prismen von Schmp. 126.5~129° ergab. Eine Mischprobe mit dem authentischen Präparat von N-Benzoyloxycarbostyryl (II) schmolz bei 127~129°.

Aus dem 2N NaOH Auszug wurden etwa 30.0 mg (41%) Carbostyryl erhalten.

Diese Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Ochiai und mit der Unterstützung des Unterrichtsministeriums zur Förderung der Naturwissenschaften durchgeführt, wofür ich mich zu grossem Dank verpflichtet fühle.

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von Bleitetraacetat auf Chinolin-N-oxyl (I) und bei der Oxydation von 2-Benzoyloxychinolin (IV) mit Permalleinsäure wurde N-Benzoyloxycarbostyryl (II) erhalten. Dabei wurde der Mechanismus der Bleitetraacetat-Oxydation von Chinolin-N-oxyl (I) vorgeschlagen.

(Eingegangen am 23 Juli, 1963)

*² Alle Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.