

223. Azidiniumsalze

7. Mitteilung [1]

Synthese von 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluorboraten

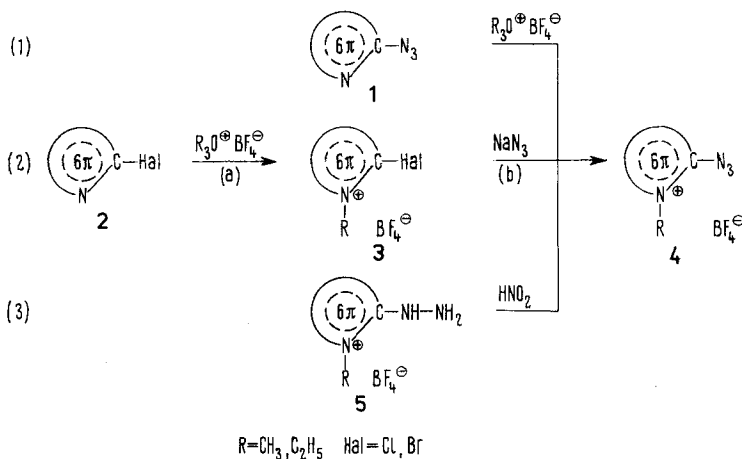
von H. Balli und D. Schelz¹⁾Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg a. d. Lahn
und Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(19. VI. 70)

Summary. 6-X-Quinolines ($X = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5, \text{Cl}, \text{Br}$) are successively transformed into 1-methyl-6-X-carbostyrils, 2-chloro-6-X-quinolines and 1-ethyl-2-chloro-6-X-quinolinium-tetrafluoroborates; the latter are transformed into the title compounds by reaction with sodium azide in methanol. 2-Chloro-6-acetamido-quinoline is alkylated at two positions: at the nitrogen atom of the heterocyclic ring and obviously at the oxygen atom of the 6-substituent; with sodium azide in methanol the product of alkylation yields 1-ethyl-2-azido-6-amino-quinolinium-tetrafluoroborate. 1-Ethyl-2-azido-6-nitro-quinolinium-tetrafluoroborate is obtained by treating 1-ethyl-2-hydrazino-6-nitro-quinolinium-chloride with sodium tetrafluoroborate and sodium nitrite in diluted hydrochloric acid.

Einleitung. – Azidiniumsalze **4** sind schon nach den Reaktionsschemata (1), (2) und (3) synthetisiert worden [3].

Weg (2) verdient wegen der leichten Zugänglichkeit der halogenierten Heterocyclen **2** den Vorrang. Abweichungen von Weg (2) können durch die vom gewählten

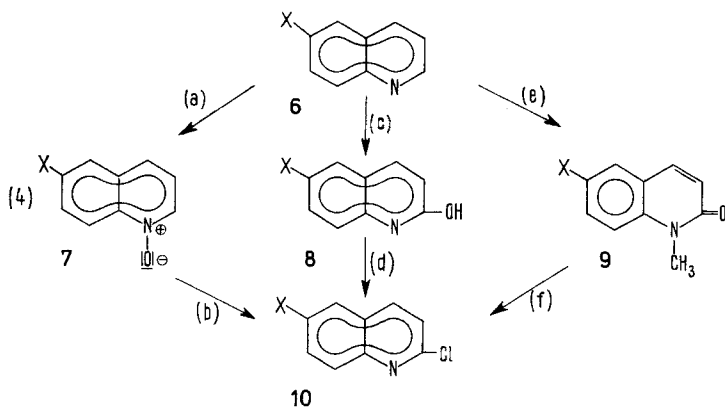


Heteroaromaten abhängige oder durch Substituenten beeinflusste Reaktivität des Zwischenproduktes **3** erzwungen werden.

2-Chlor-6-X-chinoline. – 2-Chlor-6-X-chinoline **10** (und andere 2-Halogen-6-X-chinoline) lassen sich durch Einführen einer Sauerstofffunktion in die 1- oder 2-Stel-

¹⁾ Auszug aus der Dissertation Schelz [2].

lung eines 6-X-Chinolins **6** und weitere Umsetzung mit anorganischen Säurechloriden seit langem gewinnen, z. B. (4a, b) [4] [5], (4c, d) [6] [7], (4e, f) [7] [8] [9].



6-X-Chinoline **6** sind nach bekannten Verfahren, z. T. auch kommerziell zugänglich.

Beschritten wurde Weg (4e, f) wegen des Vorteils besonders zahlreicher Literaturbeispiele, wenn auch in vielen älteren Veröffentlichungen Angaben über präparative Einzelheiten und die Ausbeuten fehlen:

Die substituierten Chinoline werden mit geeigneten Alkylierungsmitteln, vorzugsweise Dimethylsulfat, in N-Alkyl-chinoliniumsalze übergeführt, die in wässriger Lösung zu den 1-Alkyl-2-oxo-6-X-1,2-dihydrochinolinen **9** oxydiert werden.

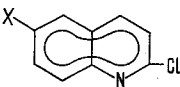
Unsere allgemeine Arbeitsvorschrift lehnt sich an die von *Perkin & Robinson* [10] für 1-Methyl-2-oxo-1,2-dihydrochinolin und von *Fischer & Guthmann* [8] für 1,6-Dimethyl-2-oxo-1,2-dihydrochinolin ausgearbeiteten Verfahren an.

Tabelle 1. 1-Methyl-2-oxo-6-X-1,2-dihydrochinoline **9**

Nr.	X	Ausbeute %	Smp. °C	Sdp.
				°C/Torr
9a	H	84	74 [10]	172/1,5
9b	CH ₃	76	84 [8] [15]	145/0,2
9c	C ₆ H ₅	44	140–141	190/0,005
9e	CO ₂ C ₂ H ₅	66	139–141	170/0,02
9g	NO ₂	74	222 [8] [11]	231/4
9h	Cl	87	150 [13]	—
9i	Br	65	144–146 [14]	—

1-Methyl-2-oxo-6-nitro-1,2-dihydrochinolin (**9g**) wurde bequemer durch Nitrierung von 1-Methyl-2-oxo-1,2-dihydrochinolin (**9a**) erhalten [11].

Die Umwandlung der 1-Methyl-2-oxo-6-X-1,2-dihydrochinoline **9** in die 2-Chlor-6-X-chinoline **10** gelang am besten durch Behandlung mit dem kürzlich beschriebenen 2,2,2-Trichlor-2,2-dihydro-1,3,2-benzodioxaphosphol [12] in *o*-Dichlorbenzol.

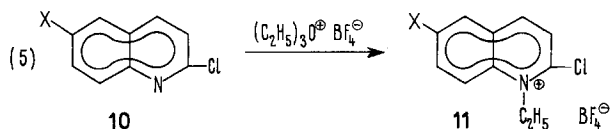
Tabelle 2. 2-Chlor-6-X-chinoline **10**


Nr.	X	Ausbeute %	Smp. °C	Sdp. °C/Torr
10b	CH ₃	83	111–112 [15]	–
10c	C ₆ H ₅	86	110–110,5	180/0,6
10e	CO ₂ C ₂ H ₅	86	94–95	140/0,2
10g	NO ₂	74	235 [4] [8]	237/27
10h	Cl	50	161,5 [4] [13]	172/13
10i	Br	62	159–160 [13]	175/8
10k	NHAc	62	206–207 [16]	–

2-Chlor-6-acetamino-chinolin wurde aus 2-Chlor-6-nitro-chinolin durch katalytische Hydrierung und nachfolgende Acetylierung gewonnen.

In den Tabellen 1 und 2 sind die dargestellten 1-Methyl-2-oxo-6-X-1,2-dihydro-chinoline **9** bzw. 2-Chlor-6-X-chinoline **10** aufgeführt.

1-Äthyl-2-chlor-6-X-chinolinium-fluoroborate (*Chlorquartärsalze* **11**, s. Tab. 3).– 2-Chlor-6-X-chinoline lassen sich meistens glatt mittels Triäthylxonium-fluoroborat [17] in Anlehnung an die für andere Halogenheterocyclen des Typs **2** gegebenen Vorschriften [18] alkylieren (**5**).



Die Reaktionsbereitschaft der 2-Chlor-6-X-chinoline hängt von ihrer Löslichkeit in Äthylenchlorid und dem Substituenten X ab. Bei 2-Chlor-6-nitro-chinolin, das in Äthylenchlorid sehr schwer löslich ist und auf Grund des negativierenden Substituenten eine verminderte Elektronendichte am Ringstickstoff besitzen dürfte, ist die Alkylierung vollständig nur bei Verwendung eines grösseren Überschusses Triäthylxonium-fluoroborat und bei Arbeiten in der Schmelze.

Falls der Umsatz vollständig ist, liefert die Quarternierung reiner Ausgangssubstanzen mit Triäthylxonium-fluoroborat Rohprodukte hoher Reinheit, die direkt weiter umgesetzt werden können.

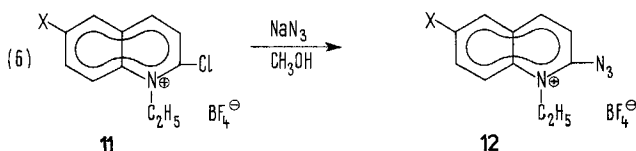
Bei der Quarternierung des 2-Chlor-6-acetamino-chinolins (**10k**) bieten sich den «solvatisierten Carbenium-Ionen» [19] des Triäthylxonium-fluoroborats zwei nucleophile Zentren. Mit Triäthylxonium-fluoroborat im Überschuss resultiert durch Quarternierung beider Zentren das 1-Äthyl-2-chlor-6-(α-äthoxyäthyliden-ammonio)-chinolinium-bis-fluoroborat (**11m**).

Hingegen gelang es nicht, 1-Äthyl-2-chlor-6-acetamino-chinolinium-fluoroborat durch ausschliessliche N-Alkylierung von **10k** mit Triäthylxonium-fluoroborat zu gewinnen. Es resultierten stets Gemische von **11m** und unverändertem **10k**, möglicherweise infolge der geringen Löslichkeit des letzteren im Reaktionsmedium.

1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate (s. *Tab. 4*). – Der Ersatz des Chlors in den 1-Äthyl-2-chlor-6-X-chinolinium-fluoroboraten **11** durch Azid-Ionen nach (6) gelang in den meisten Fällen mit den früher angegebenen Methoden [18].

Tabelle 3. 1-Äthyl-2-chlor-6-X-chinolinium-fluoroborate **11**

Nr.	X	Ausbeute %	Zers. °C
11b	CH ₃	80	96–99
11c	C ₆ H ₅	85	180–188
11e	CO ₂ C ₂ H ₅	66	196–205
11g	NO ₂	83	202–210
11h	Cl	65	170–173
11i	Br	79	197–203
11m		93	ab 140



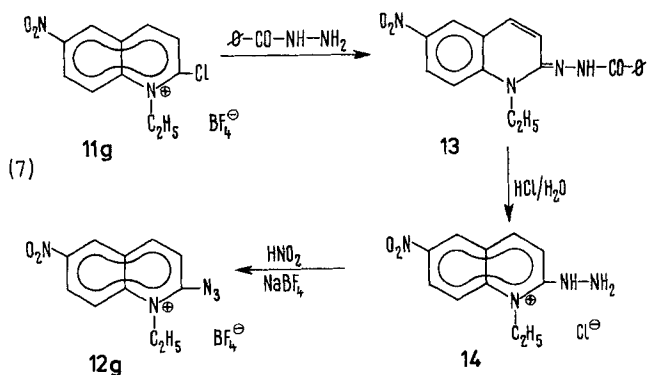
Doch verläuft diese Reaktion nicht immer glatt, wie es diejenigen Chlorquartärsalze **11** zeigen, deren elektrophile Eigenschaften durch elektronenziehende Substituenten verstärkt werden.

Der Versuch, 1-Äthyl-2-azido-6-nitro-chinolinium-fluoroborat (**12g**) aus **11g** mit Natriumazid in Methanol zu gewinnen, führte zu einem Gemisch, aus welchem durch Extraktion mit 5 N Salzsäure eine mit **12g** angereicherte Fraktion (ca. 10% Ausbeute) abgetrennt werden konnte. Jedoch konnte **12g** nicht isoliert werden, wenn es sich auch durch Umsatz zum Triazacyanin [20] identifizieren liess. Das Hauptprodukt dieser Reaktion wurde nicht weiter untersucht; es könnte sich um das 1-Äthyl-2-methoxy-6-nitro-chinolinium-fluoroborat handeln. Offenbar reagiert das zusätzlich aktivierte **11g** vorwiegend mit dem in grosser Konzentration vorhandenen Methanol und nur wenig mit den Azid-Ionen, deren Konzentration wegen der geringen Löslichkeit des Natriumazids klein ist.

Ein Ersatz des Methanols durch weniger nucleophile – aprotische – Lösungsmittel ist ausgeschlossen, weil Azidiniumsalze **4** nur in protischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Azid-Ionen einigermassen stabil sind [21].

1-Äthyl-2-azido-6-nitro-chinolinium-fluoroborat wurde deshalb nach *Hünig* [22] über das 1-Äthyl-2-benzoylhydrazono-6-nitro-1,2-dihydrochinolin **13** dargestellt, das aus 1-Äthyl-2-chlor-6-nitrochinolinium-fluoroborat mit Benzoylhydrazin erhalten wurde.

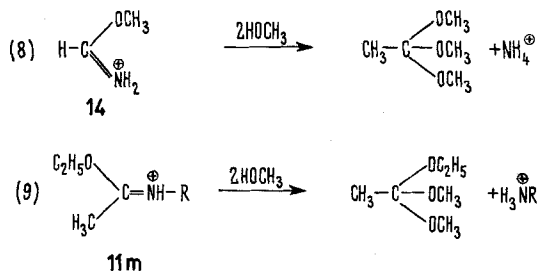
Saure Hydrolyse des Benzoylhydrazons **13** lieferte eine für den weiteren Umsatz mit Natriumnitrit geeignete Lösung des Hydrazons **14** (7).



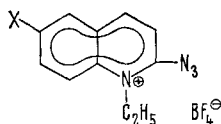
Die bei **11g** beobachtete Bereitschaft, während der Umsetzung zum Azidiniumsalz vorwiegend oder teilweise mit dem Lösungsmittel zu reagieren, findet sich in abgeschwächter Form auch beim 1-Äthyl-2-chlor-6-äthoxycarbonyl-chinolinium-fluoroborat **11e**; die bei der Umsetzung von **11e** nach (6) entstehende Begleitsubstanz liess sich aber nicht abtrennen.

Die störende Nebenreaktion lässt sich in diesem Falle jedoch unterdrücken, wenn man mit wenig Mineralsäure versetztes Methanol oder wässrig-alkoholische Phosphat-Pufferlösung als Lösungsmittel verwendet.

Besondere Beachtung verdient die Darstellung des 1-Äthyl-2-azido-6-amino-chinolinium-fluoroborat (**12f**), weil seine «natürliche» Vorstufe, 1-Äthyl-2-chlor-6-amino-chinolinium-fluoroborat (**11f**), schwierig darzustellen ist. **12f** kann jedoch aus dem oben beschriebenen 1-Äthyl-2-chlor-6-(α -äthoxyäthyliden-ammonio)-chinolinium-fluoroborat (**11m**) nach (6) erhalten werden. Die dabei gleichzeitig eintretende Freisetzung der Aminogruppe ist vermutlich der Umsetzung des salzsauren Iminoesters **14** nach Pinner [23] zu Orthoester und Ammoniumchlorid (8) analog; wir formulieren sie deshalb durch (9).



Die erhaltenen 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate besitzen im Vergleich zu vielen bisher synthetisierten Azidiniumsalzen [18] [24] auffallend hohe Zersetzungstemperaturen.

Tabelle 4. 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate **12**

Nr.	X	Ausbeute	Zers.
		%	°C
12a	H	86	182–184 [18]
12b	CH ₃	60	165–166,5
12c	C ₆ H ₅	55	193–196
12d	OCH ₃	86	171–175 [18]
12e	CO ₂ C ₂ H ₅	46	174–178
12f	NH ₂	25	150–158
12g	NO ₂	29	196–200
12h	Cl	80	200–205
12i	Br	49	202,5–206

Experimenteller Teil

Die Smp. sind mit einer Kofler-Apparatur bestimmt und sind korrigiert, soweit nicht etwas anderes vermerkt ist.

Es wurden die Halogenanalysen im eigenen Laboratorium überwiegend nach *Schöniger* [25], und alle anderen Analysen entweder von der Firma *Ilse Beetz, Mikroanalytisches Laboratorium, Kronach/Ofr.*, oder in einigen Fällen von der analytischen Abteilung der Firma *J. R. Geigy AG, Basel*, ausgeführt. Die Schmelz- oder Zersetzungstemperaturen der Analysensubstanzen figurieren in den Tabellen.

1-Methyl-2-oxo-6-X-1,2-dihydrochinoline 9 (X = H, CH₃, C₆H₅, CO₂C₂H₅, Cl, Br). – *Allgemeine Vorschrift* (in Anlehnung an Lit. [8] [10]): In eine 3 M bis 5 M Lösung des 6-X-Chinolins in Benzol oder Chloroform wird bei 50–60° ein leichter Überschuss frisch destillierten Dimethylsulfats getropft. Nach der Umsetzung lässt man erkalten und löst die suspendierten Kristalle durch Ausschütteln mit dem doppelten Volumen Wasser. Die zurückbleibende organische Phase wird nachextrahiert.

Eine Lösung der doppelt molaren Menge Kaliumhexacyanoferrat(III) in siedendem Wasser (750–800 ml pro Mol K₃Fe(CN)₆) wird nach Abkühlen auf 30 bis 35° mit dem doppelten Volumen Methylenchlorid oder Toluol vereinigt. Die frisch bereitete wässrige Quartärsalzlösung und 3 Mol-Äqu. NaOH in Form von 3 n bis 4 n Natronlauge werden abwechselnd portionsweise in die Lösung des Oxydants eingegossen, die nach jeder Zugabe intensiv geschüttelt wird. Zuletzt wird die organische Schicht abgetrennt und die wässrige Reaktionslösung nachextrahiert.

Das rohe 1-Methyl-2-oxo-6-X-1,2-dihydrochinolin kristallisiert nach Zugabe von Ligroin zur stark eingegengten Toluollösung. Bei Verwendung von Methylenchlorid wird eingedampft und der Rückstand durch Schütteln mit Essigester, Ligroin oder Tetrachlormethan gewaschen.

1-Methyl-2-oxo-1,2-dihydrochinolin (9a) [10]. Aus 140 g (1,1 Mol) frisch destilliertem Chinolin, 130 ml Dimethylsulfat, 720 g (2,2 Mol) Kaliumhexacyanoferrat(III) und 130 g (3,3 Mol) Natriumhydroxid. Nach Destillation: 143 g (84% d. Th.); Sdp. 172°/1,5 Torr, Smp. 71–73°.

1,6-Dimethyl-2-oxo-1,2-dihydrochinolin (9b) [8] [15]. Aus 78,5 g (0,55 Mol) techn. 6-Methylchinolin, 60 ml Dimethylsulfat, 365 g (1,1 Mol) Kaliumhexacyanoferrat(III) und 68,0 g (1,7 Mol) Natriumhydroxid. Reinigung durch Destillation: 72,0 g (76%); Sdp. 145°/0,2 Torr, Smp. 83–84°.

1-Methyl-2-oxo-6-phenyl-1,2-dihydrochinolin (9c). Aus 10,3 g (0,05 Mol) 6-Phenylchinolin [26] (Smp. 109–113°), 7,00 g (0,055 Mol) Dimethylsulfat, 33,2 g (0,1 Mol) Kaliumhexacyanoferrat(III) und 6,0 g (0,15 Mol) Natriumhydroxid. Reinigung durch Destillation: 5,20 g (44%); Sdp. 190°/0,005 Torr, Smp. 139–141°. Zur Analyse wurde aus wässrigem Methanol umkristallisiert und scharf getrocknet.

C₁₆H₁₃N₃O (235,3) Ber. C 81,67 H 5,57 N 5,91% Gef. C 81,51 H 5,40 N 6,04%

1-Methyl-2-oxo-6-äthoxycarbonyl-1,2-dihydrochinolin (9e). Aus 20,1 g (0,1 Mol) 6-Äthoxycarbonyl-chinolin [27] (Smp. 52–53°), 13,5 g (0,107 Mol) Dimethylsulfat, 66,0 g (0,2 Mol) Kaliumhexacyanoferrat (III) und 12,0 g (0,3 Mol) Natriumhydroxid: 15,3 g (66%); Smp. 125–135°. Die Analysenprobe wurde destilliert (Sdp. 170°/0,02 Torr) und aus Ligroin unter Zusatz von 30% Essigester umkristallisiert.

$C_{13}H_{13}NO_3$ (231,3) Ber. C 67,52 H 5,67 N 6,06% Gef. C 67,45 H 5,42 N 6,07%

1-Methyl-2-oxo-6-chlor-1,2-dihydrochinolin (9h) [13]. Aus 66,5 g (0,4 Mol) 6-Chlorchinolin [27], 57 ml Dimethylsulfat, 270 g (0,82 Mol) Kaliumhexacyanoferrat (III) und 50 g (1,2 Mol) Natriumhydroxid: 68,7 g (87%); Smp. 145–149°.

1-Methyl-2-oxo-6-brom-1,2-dihydrochinolin (9i) [14]. Aus 100 g (0,48 Mol) 6-Bromchinolin [28], 70 ml Dimethylsulfat, 320 g (0,96 Mol) Kaliumhexacyanoferrat (III) und 56,5 g (1,44 Mol) Natriumhydroxid: 74,3 g (65%); Smp. 135–144°.

1-Methyl-2-oxo-6-nitro-1,2-dihydrochinolin (9g) [8] [11]. 35,0 g (0,22 Mol) 1-Methyl-2-oxo-1,2-dihydrochinolin (**9a**) (Smp. 71–73°) wurden genau nach [10] in 185 ml konzentrierter und 45 ml rauchender Salpetersäure langsam auf 110° erwärmt. Die Säurekonzentration und die in [10] angegebene Anfangstemperatur müssen genau eingehalten werden. Das Rohprodukt wurde mit verdünnter Ammoniaklösung und Wasser bis zur neutralen Reaktion der Waschflüssigkeit gewaschen und nach dem Trocknen aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert. Eine längere Zeit im Exsikkator gelagerte Probe liess sich destillieren; frisch bereitete Proben zersetzen sich dabei zum Teil: 33,7 g (74%), Sdp. 231°/4 Torr, Smp. 225,5–226,5°.

2-Chlor-6-X-chinoline 10 (X = CH₃, C₆H₅, CO₂C₂H₅, NO₂, Cl, Br). – *Allgemeine Vorschrift:* Das scharf getrocknete 1-Methyl-2-oxo-6-X-1,2-dihydrochinolin wurde in 0,5 bis 1 M Lösung in *o*-Dichlorbenzol mit einem mässigen Überschuss (1,1 bis 1,2-fache molare Menge) 2,2,2-Trichlor-2,2-dihydro-1,3,2-benzodioxaphosphol (BPT) [12] langsam unter Rühren auf 140–145° erwärmt. Ein nicht näher untersuchtes Zwischenprodukt, das bei ca. 110° aus der Lösung ausfällt, zersetzt sich beim weiteren Erhitzen. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird die Hauptmenge des *o*-Dichlorbenzols unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Benzol oder Methylenchlorid aufgenommen. Die Lösung wird mehrmals mit verdünnter Sodalösung und Wasser durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand destilliert (**10e** und **10g** wurden anders aufgearbeitet, s. unten).

2-Chlor-6-methyl-chinolin (10b) [15]. Aus 7,00 g (40,5 mMol) 1,6-Dimethyl-2-oxo-1,2-dihydrochinolin (Smp. 83–84°) und 12,0 g (49,0 mMol) BPT in 70 ml *o*-Dichlorbenzol. Nach Sublimation (120°/0,2 Torr): 5,98 g (83%); Smp. 113–114°.

2-Chlor-6-phenyl-chinolin (10c). Aus 4,37 g (18,2 mMol) 1-Methyl-2-oxo-6-phenyl-1,2-dihydrochinolin (Smp. 140–141°) und 5,00 g (20,4 mMol) BPT in 40 ml *o*-Dichlorbenzol: 3,77 g (86%); Sdp. 178–180°/0,6 Torr, Smp. 100–108°. Analysenprobe aus Ligroin:

$C_{15}H_{10}ClN$ (239,7) Ber. C 75,15 H 4,21 N 5,85% Gef. C 75,10 H 4,33 N 5,68%

2-Chlor-6-äthoxycarbonyl-chinolin (10e). Aus 8,92 g (38,6 mMol) 1-Methyl-2-oxo-6-äthoxycarbonyl-1,2-dihydrochinolin (Smp. 126–137°) und 12,2 g (49,7 mMol) BPT in 25 ml *o*-Dichlorbenzol. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren in eine Suspension von 10 g wasserfreier Soda in 100 ml absolutem Äthanol eingetragen. Nach 20 Min. wurde filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und mit 0,2 N Natronlauge und Wasser durchgeschüttelt. Dann wurde durch Zugabe von Ligroin die Hauptmenge der Verunreinigungen ausgefällt. Die überstehende Lösung wurde dekantiert, unter vermindertem Druck eingengt und der Rückstand destilliert: 7,78 g (86%); Sdp. 138–142°/0,2 Torr, Smp. 85–91,5°. Zur Analyse wurde aus Ligroin, dann aus Methanol umkristallisiert.

$C_{12}H_{10}ClNO_2$ (235,7) Ber. C 61,15 H 4,28 N 5,95% Gef. C 61,64 H 4,36 N 5,82%

2-Chlor-6-nitro-chinolin (10g) [4] [8]. Aus 39,4 g (0,19 Mol) 1-Methyl-2-oxo-6-nitro-1,2-dihydrochinolin (Smp. 225,5–226,5°) und 51,5 g (0,21 Mol) BPT in 350 ml *o*-Dichlorbenzol. Das beim Abkühlen auf 0° auskristallisierte **10g** wurde abgenutscht, mit Chloroform gewaschen und aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert²⁾: 29,8 g (74%); Smp. 234–236° (im Röhrchen).

²⁾ Stärker verunreinigtes 2-Chlor-6-nitro-chinolin wurde vor der Umkristallisation destilliert (Sdp. 236–237°/27 Torr). 23,1 g vom Smp. 224–229° ergaben so 20,4 g vom Smp. 234–236°.

2,6-Dichlor-chinolin (10h) [4] [13]. Aus 40,0 g (0,21 Mol) 1-Methyl-2-oxo-6-chlor-1,2-dihydro-chinolin (Smp. 145–149°), 40,0 g (0,19 Mol) Phosphorpentachlorid und 5,00 g (0,02 Mol) BPT in 400 ml *o*-Dichlorbenzol. Nach Einengen auf 40 ml wurde **10h** durch Zusatz der doppelten Menge eis-kalten Äthanol ausgefällt und dann destilliert: 20,0 g (50%); Sdp. 172°/13 Torr, Smp. 148 bis 153°.

2-Chlor-6-brom-chinolin (10i) [13]. Aus 9,46 g (39,7 mMol) 1-Methyl-2-oxo-6-brom-1,2-dihydro-chinolin (Smp. 135–144°) mit 11,0 g (44,8 mMol) BPT in 45 ml *o*-Dichlorbenzol. Nach Waschen mit wenig Methanol: 6,0 g (62%); Smp. 159–162°.

2-Chlor-6-acetamino-chinolin (10k) [16]. Eine Suspension von 13,1 g (63,0 mMol) 2-Chlor-6-nitro-chinolin (Smp. 230–234°) in 200 ml Aceton wurde mit neutral gewaschenem Raney-Nickel bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert. Nach Abfiltrieren vom Katalysator wurde einge-dampft und der Rückstand in 45 ml Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren bei 0 bis 10° 8,8 g (115 mMol) Acetylchlorid zugetropft. Nach einstündigem Stehen goss man in das mehrfache Volumen Eiswasser, nahm die abgeschiedenen Kristalle in Methylenchlorid auf und ex-trahierte die Mutterlauge mehrmals. Nach Abdampfen des Methylenchlorids wurde aus 50-proz. wässrigem Methanol umkristallisiert: 9,07 g (62%); Smp. 210,5–211,5°.

2-Chlor-6-amino-chinolin wurde aus **10k** nach [30] dargestellt.

1-Äthyl-2-chlor-6-X-chinolinium-fluoroborate 11 (X = CH₃, C₆H₅, CO₂C₂H₅, Cl, Br). – *Allgemeine Vorschrift*: 10–30 mMol scharf getrocknetes 2-Chlor-6-X-chinolin wurden in 10–20 ml Äthylenchlorid heiss gelöst und unter Rühren bei 75–80° mit 1,2 bis 1,5 Mol.-Äqu. Triäthyl-oxoniumfluoroborat in 5–10 ml Äthylenchlorid versetzt. Nach 15–20 Min. weiterem Erwärmen auf 70–75°, gegebenenfalls nach Einengen der Lösung, liess man abkühlen und vervollständigte die Kristallisation der Fluoroborate **11** durch Zugabe von Äther oder Tetrachlormethan oder durch Abkühlen auf 0 bis –20°. Die abgenutzten Kristalle wurden mit Äthylenchlorid-Tetrachlor-methan (1:1 V/V) gewaschen.

1-Äthyl-2-chlor-6-methyl-chinolinium-fluoroborat (11b). Aus 5,15 g (29,0 mMol) 2-Chlor-6-methyl-chinolin (Smp. 113–114°) mit 7,00 g (36,8 mMol) Triäthylxonium-fluoroborat in 20 ml Äthylenchlorid: 6,81 g (80%); Zers. bei 89–102°. Analysenprobe aus Essigester mit 40% Aceton:

C ₁₂ H ₁₃ BClF ₄ N	Ber. C 49,10	H 4,46	Cl 12,08	N 4,77%
(293,5)	Gef. „ 49,34	„ 4,64	„ 11,95	„ 4,62%

1-Äthyl-2-chlor-6-phenyl-chinolinium-fluoroborat (11c). Aus 2,73 g (11,4 mMol) 2-Chlor-6-phenyl-chinolin (Smp. 106–110°), 3,20 g (16,8 mMol) Triäthylxoniumfluoroborat in 20 ml Äthylenchlorid: 3,45 g (85%). Zers. bei 180–188°.

C ₁₇ H ₁₅ BClF ₄ N (355,6)	Ber. Cl 9,97%	Gef. Cl 10,07%
---	---------------	----------------

1-Äthyl-2-chlor-6-äthoxycarbonyl-chinolinium-fluoroborat (11e). Aus 4,19 g (17,8 mMol) 2-Chlor-6-äthoxycarbonyl-chinolin (Smp. 94–95°) mit 4,70 g (24,7 mMol) Triäthylxoniumfluoro-borat in 20 ml Äthylenchlorid. Die bereits während der Reaktion eintretende Kristallisation wurde durch Abkühlen auf 0° vervollständigt. Das abgenutzte Reaktionsprodukt wurde mit wenig Äthylenchlorid gewaschen: 4,13 g (66%); Zers. bei 196–205°.

C ₁₄ H ₁₅ BClF ₄ NO ₂ (351,6)	Ber. Cl 10,08%	Gef. Cl 10,16%
---	----------------	----------------

1-Äthyl-2,6-dichlor-chinolinium-fluoroborat (11h). Aus 1,90 g (9,6 mMol) 2,6-Dichlorchinolin (Smp. 148–153°) und 2,50 g (13,2 mMol) Triäthylxoniumfluoroborat in 10 ml Äthylenchlorid. Nach Abkühlen im Bad von –20° wurden die Kristalle abgenutzt und mit wenig Äthylenchlorid gewaschen: 1,95 g (65%); Zers. bei 163–195°. Die Analysenprobe wurde aus reinem 2,6-Dichlor-chinolin (Smp. 159–160,5°) bereitet und zweimal aus Essigester/Nitromethan umkristallisiert.

C ₁₁ H ₁₀ BCl ₂ F ₄ N	Ber. C 42,08	H 3,21	Cl 22,58	N 4,46%
(313,9)	Gef. „ 41,75	„ 3,27	„ 22,53	„ 4,40%

1-Äthyl-2-chlor-6-brom-chinolinium-fluoroborat (11i). Aus 6,00 g (24,7 mMol) 2-Chlor-6-brom-chinolin (Smp. 159–162°) und 8,30 g (43,6 mMol) Triäthylxoniumfluoroborat in 25 ml Äthylen-chlorid. Nach Eindampfen unter vermindertem Druck wurde der Rückstand 10 Min. bei 60° ge-halten, und dann bei Zimmertemperatur mit 20 ml Methylenchlorid digeriert. Nach Zugabe von 20 ml Essigester und 20 Min. Rühren wurde abgenutzt: 7,01 g (79%); Zers. bei 197–204°.

C ₁₁ H ₁₀ BClBrF ₄ N (358,4)	Ber. Cl 9,89%	Gef. Cl 9,73%
---	---------------	---------------

1-Äthyl-2-chlor-6-nitro-chinolinium-fluoroborat (11g). 3,72 g (17,8 mMol) fein pulverisiertes 2-Chlor-6-nitro-chinolin (Smp. 234–236,5°) wurden nach scharfem Trocknen in einer Schmelze aus

9,12 g (48,0 mMol) Triäthylxoniumfluoroborat und 1,4 ml Äthylenchlorid suspendiert. Nach 3 Std. Rühren bei 75° liess man erkalten, versetzte mit 10 ml Äthylenchlorid und nutschte nach 10 Min. Rühren ab. Das Produkt wurde zweimal mit je 5 ml Äthylenchlorid gewaschen: 4,81 g (83%); Zers. bei 202–210°.

$C_{11}H_{10}BClF_4N_2O_2$ (324,5) Ber. Cl 10,93% Gef. Cl 11,01%

1-Äthyl-2-chlor-6-(α -äthoxyäthyliden-ammonio)-chinolinium-bis-fluoroborat (11m). Eine Suspension von 7,23 g (32,8 mMol) 2-Chlor-6-acetamino-chinolin (Smp. 210–210,5°) wurde in 75 ml Äthylenchlorid bei 65° unter Rühren mit 12,45 g (65,5 mMol) Triäthylxoniumfluoroborat portionsweise versetzt. Nach 40 Min. wurde auf 0° abgekühlt, abgesaugt und das Kristallisat mit wenig Äthylenchlorid/Methylenchlorid gewaschen: 13,8 g (93%); Zers. ab 140°³⁾.

$C_{15}H_{19}B_2ClF_8N_2O$ (452,4) Ber. Cl 7,84% Gef. Cl 7,86%

1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate 12 (X = CH₃, C₆H₅, Cl, Br). – *Allgemeine Vorschrift:* Eine Suspension von 8–15 mMol 1-Äthyl-2-chlor-6-X-chinolinium-fluoroborat in 10–20 ml Methanol wird unter Rühren mit der molaren Menge Natriumazid in einer Portion versetzt. Nach 15 Min. Rühren wird auf 0° abgekühlt, noch 5–10 Min. gerührt, abgesaugt und aus Äthylenchlorid oder wenig Acetonitril in Kombination mit Essigester (nicht aus Methanol) umkristallisiert.

Variante der Vorschrift für: X = CO₂C₂H₅, NH₂. 5–10 mMol des entsprechenden Fluoroborats **11** werden bei 0–5° in eine Lösung von 3 bis 4 Mol.-Äqu. Natriumazid in 5–20 ml Pufferlösung aus gleichen Volumina 0,1M Natriumphosphat-Pufferlösung (pH = 6,88) und Methanol unter Rühren eingetragen. Nach 15 Min. wird die Lösung unter vermindertem Druck auf die Hälfte eingeeengt, mit etwa 10 Mol.-Äqu. Natriumfluoroborat versetzt und auf 0° abgekühlt. Das abgenutschte und getrocknete Rohprodukt wird nach längerem Schütteln in 25–50 ml Benzol in der angegebenen Weise umkristallisiert.

1-Äthyl-2-azido-6-methyl-chinolinium-fluoroborat (12b). Aus 3,58 g (12,2 mMol) 1-Äthyl-2-chlor-6-methyl-chinolinium-fluoroborat (Zers. bei 89–102°) und 0,825 g (12,7 mMol) Natriumazid in 10 ml Methanol. Nach Waschen mit wenig wässrigem Methanol: 2,20 g (60%) weisse Kristalle; Zers. bei 162–163,5°. Zur Analyse wurde aus Tetrachlormethan mit 15% Dimethylformamid umkristallisiert.

$C_{12}H_{13}BF_4N_4$ (300,1) Ber. C 48,03 H 4,37 N 18,67% Gef. C 48,14 H 4,56 N 18,73%

1-Äthyl-2-azido-6-phenyl-chinolinium-fluoroborat (12c). Aus 2,91 g (8,20 mMol) 1-Äthyl-2-chlor-6-phenyl-chinolinium-fluoroborat (Zers. 180–188°) und 0,555 g (8,54 mMol) Natriumazid in 25 ml Methanol. Umkristallisation aus Essigester unter Zusatz von Acetonitril: 1,63 g (55%) blassgelbe Kristalle; Zers. bei 191–194°. Analysenprobe aus Äthylenchlorid:

$C_{17}H_{15}BF_4N_4$ (362,2) Ber. C 56,38 H 4,16 N 15,47% Gef. C 56,39 H 4,44 N 15,05%

1-Äthyl-2-azido-6-äthoxycarbonyl-chinolinium-fluoroborat (12e). Aus 0,590 g (1,68 mMol) 1-Äthyl-2-chlor-6-äthoxycarbonyl-chinolinium-fluoroborat (Zers. bei 196–205°) und 0,280 g (4,30 mMol) Natriumazid in 5 ml methanolisch-wässriger Phosphatpufferlösung. Umkristallisation durch Lösen in wenig Acetonitril und Zugabe von heissem Essigester und Benzol: 0,277 g (46%) weisse Kristalle; Zers. bei 174–178°.

$C_{14}H_{15}BF_4N_4O_2$ (358,1) Ber. C 46,95 H 4,22 N 15,65% Gef. C 46,77 H 4,16 N 15,02%

1-Äthyl-2-azido-6-amino-chinolinium-fluoroborat (12f). Aus 2,41 g (5,3 mMol) 1-Äthyl-2-chlor-6-(α -äthoxyäthyliden-ammonio)-chinolinium-bis-fluoroborat in 10 ml Pufferlösung und 1,36 g (20,9 mMol) Natriumazid. Aus Essigester/Acetonitril: 0,395 g (25%) gelbe lichtempfindliche Kristalle; Zers. bei 150–158°. Analysenprobe aus Essigester/Acetonitril:

$C_{11}H_{12}BF_4N_5$ (301,1) Ber. C 43,89 H 4,02 N 23,26% Gef. C 43,93 H 4,04 N 23,11%

1-Äthyl-2-azido-6-chlor-chinolinium-fluoroborat (12h). Aus 3,14 g (10,0 mMol) 1-Äthyl-2,6-dichlor-chinolinium-fluoroborat (Zers. bei 167–175°) und 0,650 g (10,0 mMol) Natriumazid in 10 ml Methanol. Nach Waschen mit wenig wässrigem Methanol: 2,57 g (80%) weisse Kristalle; Zers. bei 197–202,5°. Analysenprobe aus Äthylenchlorid:

$C_{11}H_{10}BClF_4N_4$ (320,5) Ber. C 41,22 H 3,14 N 17,48% Gef. C 41,08 H 3,09 N 16,96%

³⁾ Ein kristallines Zersetzungsprodukt schmilzt bei 200–220°.

1-Äthyl-2-azido-6-brom-chinolinium-fluoroborat (12i). Aus 5,40 g (15,1 mMol) 1-Äthyl-2-chlor-6-brom-chinolinium-fluoroborat (Zers. 197–204°) und 1,02 g (15,6 mMol) Natriumazid in 20 ml Methanol. Umkristallisiert wurde durch Lösen in wenig Acetonitril und Zugabe von 18 ml heissem Essigester: 2,70 g (49%) weisse Kristalle; Zers. bei 202,5–205,5°. Analysenprobe aus Methanol: $C_{11}H_{10}BBrF_4N_4$ (365,0) Ber. C 36,19 H 2,76 N 15,35% Gef. C 36,63 H 3,08 N 14,97%

1-Äthyl-2-benzoylhydrazono-6-nitro-1,2-dihydrochinolin (13). Eine Suspension von 4,09 g (30,0 mMol) Benzoylhydrazin in 50 ml Äthanol wurde bei Zimmertemperatur unter Rühren mit 4,80 g (14,9 mMol) 1-Äthyl-2-chlor-6-nitro-chinolinium-fluoroborat (**11g**) versetzt. Nach einstündigem Rühren wurden 180 ml 2N Ammoniak portionsweise unter Schütteln zugefügt. Die meist gelben Kristalle wurden abgenutscht, mit reichlich Wasser gewaschen, dann getrocknet und mit 180 ml Aceton digeriert. Die filtrierte Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert: 3,00 g (60%) rote Kristalle; Smp. 208–209°. Analysenprobe aus Toluol, Smp. 210–211,5°.

$C_{18}H_{16}N_4O_3$ (336,4) Ber. C 64,27 H 4,80% Gef. C 64,14 H 5,11%

1-Äthyl-2-azido-6-nitro-chinolinium-fluoroborat (12g). Eine Suspension von 2,51 g (7,5 mMol) 1-Äthyl-2-benzoylhydrazono-6-nitro-1,2-dihydrochinolin in 15 ml Wasser wurde mit 15 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde filtriert, auf 15 ml eingengt und bei 2–3° unter Temperaturkontrolle und Rühren langsam mit 0,620 g (9,0 mMol) Natriumnitrit und dann sofort mit 4,20 g (38,6 mMol) Natriumfluoroborat versetzt. Umkristallisiert aus Äthylenchlorid unter Zusatz von Essigester: 0,720 g (29%) weisse Kristalle; Zers. 195–200°. Analysenprobe aus Äthylenchlorid:

$C_{11}H_{10}BF_4N_5O_2$ (331,1) Ber. C 39,90 H 3,05 N 21,16% Gef. C 40,19 H 3,03 N 20,81%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 6. Mitteilung: *H. Balli, F. Kersting*, *Chimia* 20, 318 (1966).
- [2] *D. Schelz*, «Synthese und Polarographie von Azidiniumsalzen substituierter Chinoline», Dissertation Universität Marburg a. d. Lahn 1966.
- [3] *H. Balli*, *Chimia* 1968, Supplementum «Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farbstoffchemie», S. 147.
- [4] *G. B. Bachmann & D. E. Cooper*, *J. org. Chemistry* 9, 302 (1944).
- [5] *G. Buchmann & R. Niess*, *J. prakt. Chem.* [4] 16, 207 (1962).
- [6] *J. D. Capps*, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 176 (1947).
- [7] *F. H. Case & J. J. Lafferty*, *J. org. Chemistry* 23, 1375 (1958).
- [8] *O. Fischer & H. Guthmann*, *J. prakt. Chem.* [2] 93, 378 (1916).
- [9] *W. Blankenstein & J. D. Capps*, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 3211 (1954).
- [10] *W. Perkin & R. Robinson*, *J. chem. Soc.* 103, 1973 (1913).
- [11] *H. Decker*, *J. prakt. Chem.* [2] 64, 85 (1901).
- [12] *H. Gross & J. Gloede*, *Chem. Ber.* 96, 1387 (1963).
- [13] *O. Fischer*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 3674 (1902).
- [14] *B. Loev & K. M. Snader*, *J. heterocycl. Chemistry* 4, 407 (1967).
- [15] *F. M. Hamer*, *J. chem. Soc.* 1928, 206.
- [16] *M. Hamana & J. Kumadaki*, *J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi)* 86, 1090 (1966).
- [17] *H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil & G. Willfang*, *J. prakt. Chem.* [2] 154, 83 (1940).
- [18] *H. Balli & F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem.* 647, 1 (1961).
- [19] *H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs & H. J. Sasse*, *Chem. Ber.* 89, 2060 (1956).
- [20] *D. Schelz & H. Balli*, *Helv.* 53, 1913 (1970).
- [21] *H. Balli*, *Liebigs Ann. Chem.* 647, 11 (1961).
- [22] *S. Hünig & H. Balli*, *Liebigs Ann. Chem.* 609, 160 (1957).
- [23] *A. Pinner*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 16, 352 (1883); *S. Hünig*, *Angew. Chem.* 76, 400 (1964).
- [24] *R. Maul*, Dissertation Univ. Marburg 1964.
- [25] *W. Schöniger*, *Mikrochem. Acta* 1955, 123.
- [26] *C. E. Kaslow & M. Hayek*, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4986 (1951).
- [27] *S. G. Waley*, *J. chem. Soc.* 1948, 2008.
- [28] *E. Fourneau, M. Tréfouël & A. Wancolle*, *Bull. Soc. chim. France* [4] 47, 738 (1930).
- [29] *J. E. Eisch*, *J. org. Chemistry* 27, 1318 (1962).
- [30] *J. D. Capps & C. S. Hamilton*, *J. Amer. chem. Soc.* 60, 2104 (1938).