

UDC 547.831.1-31.07

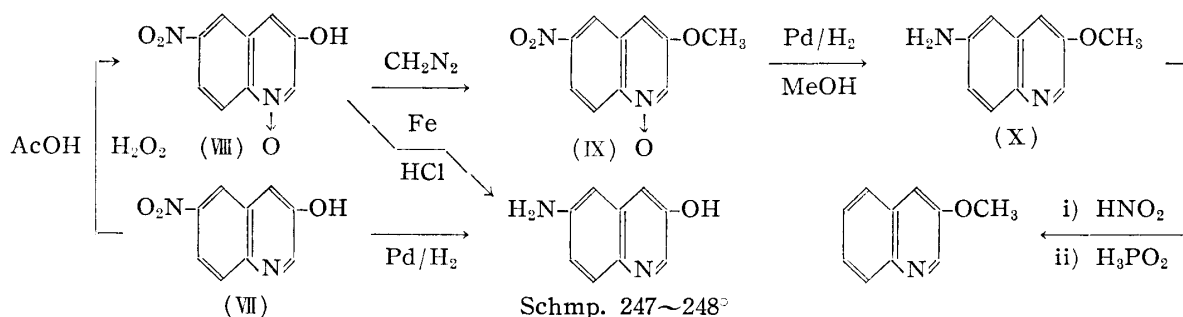
24. Eiji Ochiai, Chikara Kaneko, Iwao Shimada, Yumiko Murata*¹; Takuo Kosuge, Shuichi Miyashita, und Chikushi Kawasaki*² : Entstehung von 3-Hydroxyderivaten bei der N-Oxydierung der Chinolinderivate mittels Wasserstoffperoxyds in Eisessig-Lösung.¹⁾

(Pharmazeutische Fakultät, Universität Tokio,*¹ und Pharmazeutische Fakultät, Universität Kanazawa*²)

Bei der N-Oxydierung von 6-Nitrochinolin (I) erhielt Ishikawa durch Einwirkung von Phthalmonopersäure in Benzol-Lösung 6-Nitrochinolin-N-oxyd (II) in einer Ausbeute von 75% der Theorie,²⁾ während Naito,³⁾ der diese Reaktion durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd in Eisessig-Lösung ausführte, zeigte, dass sich die Ausbeute an (II) bis zu 32% vermindert und nebenbei eine neutrale nadelförmige schwachgelbe Substanz vom Zers. Pkt. 280° entsteht, die er aus der Ähnlichkeit des Zersetzungspunkts allein als 6-Nitrocarbostyryl (Schmp. 283°)⁴⁾ vermutete. Neulich haben wir bei der N-Oxydierung von 6- (I) und 7-Nitrochinolin (IV) bei dieser Wasserstoffperoxyd-Eisessig-Methode bemerkt, dass ausser dem entsprechenden N-Oxyd jeweils gelbe Nadeln vom Zers. Pkt. 280~285° (V) und Zers. Pkt. 230~235° (VI) in merklicher Menge entstehen. Da der Zersetzungspunkt von (VI) von der Beschreibung von 7-Nitrocarbostyryl⁴⁾ (Schmp. ca. 340°) verschieden war, haben wir bezweifelt, ob (V) wirklich 6-Nitrocarbostyryl ist.

Die N-Oxydierung von (I) wurde daher aufs Neue nachgeprüft. (I) wurde nämlich in einer Lösung von Eisessig mit überschüssigem 35% Wasserstoffperoxyd 8 Stunden lang auf 80° erhitzt. Als Reaktionsprodukte konnte man ausser dem (II) in einer Ausbeute von 41% eine nadelförmige kristallinische Substanz (VII), C₉H₆O₃N₂, vom Zers. Pkt. 292° und eine ebenso geformte Substanz (VIII), C₉H₆O₄N₂, vom Zers. Pkt. 285° in einer Ausbeute von 1% bzw. 27% erhalten. (VII) und (VIII), die gleicherweise in Soda-Lösung löslich sind, wurden von (II) durch ihre Schwerlöslichkeit in Chloroform getrennt. (VIII) ist im Gegensatz zum (VII) in Äthanol schwer löslich.

Es wurde gezeigt, dass sowohl (VII) wie (VIII) dasselbe Reduktionsprodukt, C₉H₈N₂O, vom Schmp. 247~248° ergeben und (VII) bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd in Eisessig-Lösung in (VIII) übergeht. Ferner wurde (VIII) nach der unten gezeigten Reaktionsreihe in 3-Methoxychinolin übergeführt, sodass seine Konstitution als 3-Hydroxy-6-nitrochinolin-N-oxyd und dementsprechend (VII) als 3-Hydroxy-6-nitrochinolin festgestellt wurde.



*¹ Hongo, Tokyo (落合英二, 金子主税, 島田 巖, 村田裕美子).

*² Ishitoriba-naga-machi, Kanazawa (小菅卓夫, 宮下修一, 川崎達志).

1) Gleichzeitig CXXXVIII. Mitteilung über "Polarisation der heterozyklischen Ringe mit aromatischem Charakter." CXXXVII. Mitt. E. Ochiai, C. Kaneko: Dieses Bulletin, 8, 28(1960).

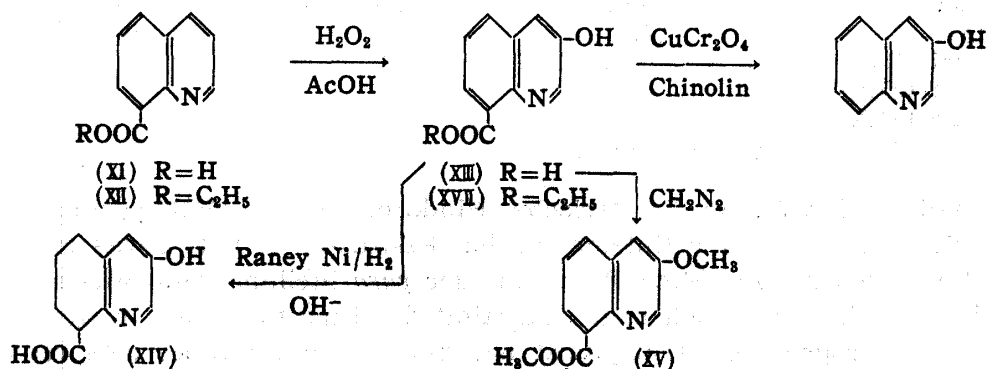
2) Masao Ishikawa: Proc. Imp. Acad. Tokyo, **20**, 601(1944).

3) T. Naito: Yakugaku Zasshi, **65B**, 448(1945).

4) H. Decker: J. prakt. Chem., [2], **64**, 85(1901).

Naito's Bezeichnung 6-Nitrocarbostyryl (V) muss daher in 3-Hydroxy-6-nitrochinolin-N-oxyd (VIII) korrigiert werden.

Ferner wurde nun die N-Oxydierung von Chinolin-8-carbonsäure (XI) bzw. seinem Äthylester (XII) nach der Wasserstoffperoxyd-Eisessig-Methode untersucht. (XI) ergab dabei gelbe körnige Kristalle vom Zers. Pkt. 288~289° und von der Zusammensetzung $C_8H_5O_3N$ (XIII) in einer Ausbeute von 36%, welche vorher als schwachgelbes nadelförmiges Bromhydrat vom Zers. Pkt. 297~298° gereinigt wurde. (XIII) zeigte eine rote Färbung bei der Kuppelung mit Diazosulfanilsäure, bildete ein Dimethylderivat (Blättchen vom Schmp. 93°) bei der Einwirkung von Diazomethan und ergab bei der katalytischen Reduktion mit Raney-Nickel in Soda-Lösung ein Tetrahydrid (XIV) (gelbe Nadeln vom Schmp. 176°), welche eine rote Diazoreaktion mit Diazosulfanilsäure und eine grüne Färbung mit Eisenchlorid zeigte. (XIII) stellt daher eine Phenol-carbonsäure dar, welche durch Entcarboxylierung mittels Kupferchromit in Chinolin-Lösung in 3-Hydroxychinolin übergeführt wurde. (XIII) stellt also 3-Hydroxychinolin-8-carbonsäure und (XIV) ihr 1,2,3,4-Tetrahydrid dar.



Hierauf wurde nun (XI) in seinen Äthylester (XII) übergeführt und der letztere in ätherischer Lösung mit überschüssiger Phthalmonopersäure bei Zimmertemperatur stehengelassen. Hierbei schied sich eine gelbe kristallinische Substanz (XVI) vom Schmp. 189° (u. Schäumen) aus, deren Pikrat vom Schmp. 165° mit demjenigen von (XIII) identifiziert wurde. (XVI) stellt also kein N-Oxyd sondern höchstwahrscheinlich das Phthalat von (XIII) dar. (XIII) wurde dann nach der Wasserstoffperoxyd-Eisessig-Methode oxydiert

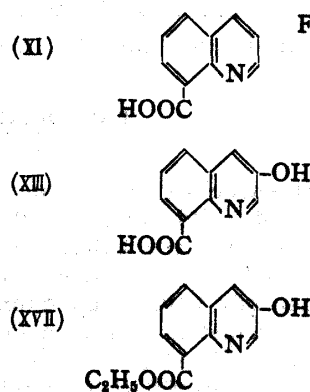
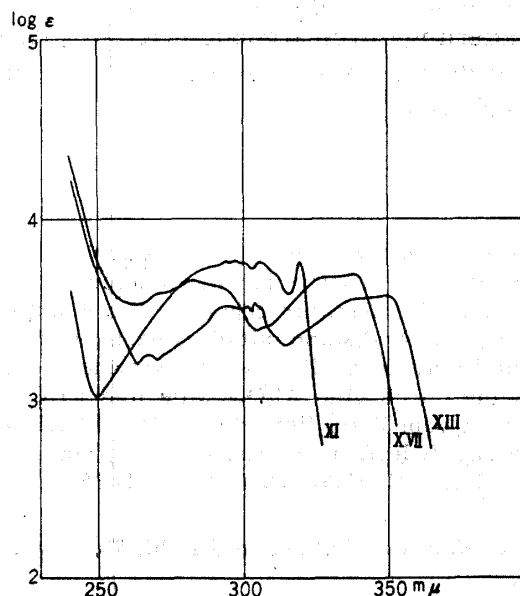


Fig. 1. Ultraviolette-Spektren
(95% EtOH)

und gelbe Blättchen vom Schmp. 155° und von der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_3N$ (XVII) in einer Ausbeute von 21% erhalten. (XVII) war mit dem Äthylester von (XIII) identisch. In der Fig. 1 wurden die UV-Spektren von (XI), (XIII), und (XVII) vergleichend gezeigt. (XIII) und (XVII), die in ihrer β -Stellung substituiert sind, zeigen im Gegensatz zum (XI) zwei Absorptionsmaxima, wie es schon bei den Nitrochinolin-Derivaten⁵⁾ bemerkt wurde.

Die Entstehung von 3-Hydroxyderivaten bei der N-Oxydierung von Chinolin-Derivaten nach der Methode mit Wasserstoffperoxyd-Eisessig wurde schon beim Chinaldin⁶⁾ und Lepidin⁷⁾ bekannt, wobei die Nebenentstehung von 3-Hydroxychinaldin-N-oxyd, 3-Hydroxychinaldin bzw. 3-Hydroxy-4-methylcarbostyryl jeweils in geringer Menge bemerkt wurde. In der Tabelle I wurden die Ausbeuten der Reaktionsprodukte bei dieser N-Oxydierung mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig-Lösung zusammengestellt.

TABELLE I.

Chinolinderivate	Die Reaktionsprodukte u. ihre Ausbeuten (%)		
	Chinolin-N-oxyd	3-OH-chinolin-N-oxyd	3-OH-chinolin
Chinaldin	60~65	3~4	Spur
Lepidin	75	—	0.4*
6-NO ₂ -chinolin	32~41	27	1
Chinolin-8-COOH	—	—	36
Chinolin-8-COOC ₂ H ₅	—	—	21

* 3-Hydroxy-4-methylcarbostyryl.

Beim Chinaldin, bei welchem die sterische Hinderung der 2-Methylgruppe an der N-Oxydierung denkbar ist, ist die Entstehung der 3-Hydroxyderivate etwas merklicher als beim Lepidin, welches seine Methylkette auf der *para*-Stellung zum Stickstoff trägt.

Beim 6-Nitrochinolin, bei welchem die Basizität des Ringstickstoffs, wegen des polaren Effekts der Nitrogruppe, herabgesetzt ist, hat die Ausbeute des entsprechenden N-Oxyds in dem Masse abgenommen, wie sich diejenige der 3-Hydroxyderivate vermehrt.

Bei der Chinolin-8-carbonsäure bzw. ihrem Äthylester, dessen Ringstickstoff durch einen Substituent auf der *peri*-Stellung sowohl sterisch wie polarisch stark beeinflusst ist, konnte man kein N-Oxyd sondern nur eine merkliche Menge des entsprechenden 3-Hydroxyderivates isolieren.

Die Nebenentstehung von 3-Hydroxyderivate bei der N-Oxydierung mittels Wasserstoffperoxyds in Eisessig-Lösung scheint also eine ziemlich allgemeine Erscheinung zu sein, welche bei der sterischen oder polarischen Hinderung durch irgendeinen Substituent immer deutlicher auftritt. Über den Mechanismus dieser Oxydation an der β -Stellung des Chinolinkerns weiss man noch kaum etwas Sicheres.

Experimentelle

N-Oxydierung des 6-Nitrochinolins (I)—Zu einer Lösung von 9 g (I) in 60 ccm AcOH wurden 15 ccm 35-proz. H₂O₂ zugesetzt und 4 Std. lang auf 80° erhitzt. Hierzu wurden noch 10 ccm 35-proz. H₂O₂ hinzugefügt und die Lösung weitere 4 Std. bei derselben Temperatur gehalten. Die Reaktionslösung wurde dann unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand mit einer geringen Menge Wasser gewaschen und zuerst mit CHCl₃ und dann mit EtOH durch Digerieren extrahiert. Der CHCl₃-Auszug ergab bei der chromatographischen Reinigung durch eine Al₂O₃-Säule und CHCl₃ als Lösungsmittel 4 g 6-Nitrochinolin-N-oxyd (II) (gelbe Prismen vom Zers. Pkt. 221°). Der EtOH-Auszug ergab beim Umkristallisieren aus EtOH 0.1 g gelbbraune federförmige Kristalle (VII) vom Zers. Pkt. 292°. $C_9H_6O_3N_2$ —Ber.: C, 56.84; H, 3.18; N, 14.73. Gef.: C, 57.01, H, 3.02; N, 14.38.

5) E. Ochiai, C. Kaneko: Dieses Bulletin, 5, 56(1957); C. Kaneko: Yakugaku Zasshi, 79, 433(1959).

6) E. Ochiai, H. Tanida: Dieses Bulletin, 5, 188(1957).

7) *Idem.*: *Ibid.*, 5, 621(1957).

Der in EtOH schwer lösliche Teil wurde in 5-proz. Na_2CO_3 -Lösung gelöst, filtriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus EtOH umkristallisiert. Das so erhaltene prismatische Natriumsalz ergab beim Ansäuern mit verd. HCl 2.6 g gelbe Nadelchen (VIII) vom Zers. Pkt. 283° . $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$ —Ber.: C, 52.43; H, 2.93; N, 13.59. Gef.: C, 52.89; H, 3.19; N, 13.74.

100 mg (VII) wurden in 3 ccm AcOH gelöst, 0.5 ccm 35-proz. H_2O_2 zugesetzt und 6 Std. lang auf 80° erhitzt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit einer geringen Menge Wasser gewaschen und der unlöslich bleibende Teil aus Aceton-Wasser (1:1) umkristallisiert. Gelbe Nadelchen vom Zers. Pkt. 283° . Eine Mischprobe mit (VIII) zeigte keine Depression des Auftau- und Zersetzungspunkts. Die IR-Spektren beider Präparate stimmten auch völlig überein.

Überführung von (VIII) in 3-Methoxychinolin—i) Zu einer Suspension vom 700 mg (VIII) in CHCl_3 wurde eine ätherische Lösung von CH_2N_2 im Überschuss zugesetzt, wobei eine heftige Gasentwicklung bemerkt wurde. Nach einige Stunden langem Stehenlassen wurde die rötlich gefärbte Reaktionslösung eingedampft, der Rückstand unter Zusatz von aktiver Kohle aus MeOH umkristallisiert. 210 mg gelbe Nadeln (IX) vom Zers. Pkt. 235° . $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ —Ber.: C, 54.55; H, 3.66; N, 12.72. Gef.: C, 54.51; H, 3.76; N, 13.03.

ii) 300 mg (IX) wurden in 200 ccm MeOH gelöst und mit Pd-Kohle (aus 250 mg aktiver Kohle und 60 ccm 1-proz. PdCl_2 -Lösung bereitet) katalytisch reduziert. Die vom Katalysator abfiltrierte Reaktionslösung wurde eingedampft und der Rückstand aus EtOH umkristallisiert. Schwach gelbbraune federförmige Kristalle (X) vom Schmp. 174° .

Acetylderivat: Nadeln aus Wasser, Schmp. 179° . $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ —Ber.: C, 66.67; H, 5.55; N, 12.96. Gef.: C, 66.43; H, 5.21; N, 12.78.

iii) 300 mg (X) wurden in 10-proz. HCl gelöst und unter Eiskühlung mit einer wässrigen Lösung von 98 mg NaNO_2 diazotiert. Hierauf wurde eine wässrige Lösung von $\text{HP}(\text{OH})_2$ (aus 2 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ und verd. H_2SO_4 bereitet) zugesetzt, 2 Tage lang im Eisschrank und dann noch 1 Tag bei Zimmertemperatur stengelassen. Die Reaktionslösung wurde einmal mit CHCl_3 umgeschüttelt und die wässrige Schicht nach dem Alkalisieren mit Na_2CO_3 nochmals mit CHCl_3 ausgezogen. Der basische CHCl_3 -Auszug wurde als Lösung in CHCl_3 durch eine Al_2O_3 -Säule chromatographisch gereinigt und die so erhaltene kristallinische Substanz (80 mg) als Pikrat gereinigt. Prismen aus EtOH, Zers. Pkt. 217° . $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_4)$ —Ber.: C, 49.48; H, 3.09; N, 14.42. Gef.: C, 50.48; H, 3.03; N, 14.46.

Eine Mischprobe mit dem 3-Methoxychinolin-Pikrat (Zers. Pkt. 219°) zeigte keine Depression des Auftau- und Zersetzungspunkts. Die IR-Spektren beider freien Basen (CHCl_3) stimmten miteinander völlig überein.

3-Hydroxy-6-aminochinolin—i) Zu einer Suspension von 4 g (VIII) auf 100 ccm 80-proz. EtOH wurden 3 g Fe-Pulver und 5 ccm konz. HCl zugesetzt und unter starkem Umrühren auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 15 Std.³⁾ wurde die Reaktionsmischung heiss filtriert, der EtOH abdestilliert und nach Zusatz von Wasser nochmals filtriert. Das Filtrat wurde mit NaHCO_3 neutralisiert und der Niederschlag aus Wasser umkristallisiert. Nadelchen vom Schmp. $247\sim 248^\circ$ (2.0 g). $\text{C}_9\text{H}_8\text{ON}_2$ —Ber.: C, 67.42; H, 5.06; N, 17.51. Gef.: C, 67.48; H, 5.03; N, 17.49.

ii) Eine Suspension von 5 g (VII) auf 100 ccm Tetrahydrofuran wurde mit 0.2 g Pd-Schwarz katalytisch reduziert. 3.0 g Nadeln vom Schmp. $247\sim 248^\circ$ (aus Wasser). Eine Mischprobe mit dem Präparat aus i) schmolz bei $247\sim 248^\circ$.

Oxydierung von Chinolin-8-carbonsäure (XI)—Eine Mischung von 3 g (XI), 3.6 ccm 30-proz. H_2O_2 und 24.5 ccm Eisessig wurde auf dem Wasserbad ($80\sim 85^\circ$) erwärmt, wobei nach etwa 3.5 Std. die Abscheidung einer kristallinischen Substanz bemerkbar war. Nach 8 std. Erhitzen wurden die ausgeschiedenen Kristalle nach dem Erkalten abgesaugt (1.11 g, Zers. Pkt. $274\sim 277^\circ$), das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand mit einer geringen Menge Wasser gewaschen (1.0 g, Zers. Pkt. $172\sim 182^\circ$). Die beiden Teile, die beim einmaligen Umkristallisieren aus Eisessig 0.98 g und 0.2 g braunes Pulver vom Zers. Pkt. 286° bzw. Zers. Pkt. 280° ergaben, wurden vereinigt, in 10-proz. HBr gelöst und eingedampft. Der Rückstand ergab nach 3 maligem Umkristallisieren aus 5-proz. HBr -Lösung unter Zusatz von aktiver Kohle schwachgelbe Nadeln vom Zers. Pkt. $297\sim 298^\circ$. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HBr} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ —Ber.: C, 43.03; H, 3.25; N, 5.02. Gef.: C, 43.43; H, 3.16; N, 4.97.

Dieses Bromhydrat wurde bei Zusatz von Wasser sofort in die freie Base hydrolysiert, die aus MeOH umkristallisiert wurde. Gelbe körnige Kristalle (XIII) vom Zers. Pkt. $288\sim 289^\circ$. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ —Ber.: C, 63.49; H, 3.70; N, 7.41. Gef.: C, 62.60; H, 3.84; N, 7.64.

Dimethylderivat: Zu einer Suspension von (XIII) auf Äther wurde eine ätherische Lösung von CH_2N_2 im Überschuss zugesetzt und über Nacht stengelassen, wobei ein öliges Niederschlag bemerkbar war. Die ätherische Schicht wurde abdekantiert, der Niederschlag nach nochmaligem Waschen mit Äther in CHCl_3 aufgenommen und durch eine Al_2O_3 -Säule chromatographiert. Farblose Nadeln aus Petroläther, Schmp. 93° . $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ —Ber.: C, 66.35; H, 5.10; N, 6.45. Gef.: C, 66.64; H, 5.29; N, 6.68.

8) E. J. Alford, K. Schofield: J. Chem. Soc., 1953, 1811.

Äthylester : 200 mg(XIII) wurden auf 10 ccm abs. EtOH suspendiert, unter Eiskühlung mit getrocknetem HCl-Gas gesättigt und 24 Std. lang bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde nun 30 Min. lang unter Rückfluss auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten der unlösliche Teil abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit 10-proz. Ammoniak-Wasser alkalisch gemacht und mit CHCl_3 ausgezogen. Der syrupöse CHCl_3 -Auszug (52 mg), welcher beim Zusatz von Benzol kristallinisch erstarrte, ergab beim Umkristallisieren aus Benzol blätterförmige Kristalle vom Schmp. 155° .

Katalytische Reduktion von (XIII)—100 mg(XIII) wurden in 10 ccm 10-proz. Na_2CO_3 -Lösung gelöst und mit ca. 0.3 g Raney-Nickel (W_2) katalytisch reduziert. H_2 -Aufnahme : ca. 34 ccm(Zimmertemperatur) nach ca. 1.5 Std. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde mit verd. H_2SO_4 Kongorotsauer gemacht und mit CHCl_3 ausgezogen. Die CHCl_3 -Lösung ergab beim Eindampfen 75 mg gelbes Pulver vom Schmp. 174° , welches beim Umkristallisieren aus Wasser gelbe Nadeln (XIV) vom Schmp. 176° bildete. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ —Ber. : C, 62.16; H, 5.74; N, 7.25. Gef. : C, 61.99; H, 5.66; N, 7.44.

Entcarboxylierung von (XIII)—300 ccm(XIII) wurden in 1 g Chinolin gelöst, 100 mg Kupferchromit zugesetzt und unter Rückfluss auf dem Ölbad erhitzt, wobei bei Badtemperatur von $150\sim 160^\circ$ eine lebhaft Gasentwicklung bemerkbar war. Nachdem die Reaktion milder geworden war, wurde die Reaktionsmischung auf direkter Flamme noch 30 Min. lang im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmischung mit Äther verdünnt, filtriert und das Filtrat nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, der unlösliche Teil abfiltriert und die ätherische Schicht zuerst mit 5-proz. NaHCO_3 -Lösung und dann mit 2N NaOH umgeschüttelt. Die NaOH-Schicht wurde mit AcOH neutralisiert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen über Na_2SO_4 eingedampft und der Rückstand (60 mg) aus EtOH umkristallisiert. Blättchen vom Schmp. 196° . Eine Mischprobe mit 3-Hydroxychinolin (Schmp. 198°) schmolz bei 196° .

Oxydierung von Chinolin-8-carbonsäure-äthylester (XII)—i) 500 mg(XII) wurden in 10 ccm Äther gelöst und eine ätherische Lösung von Phthalmonopersäure (ca. 3 Moläquiv.) zugesetzt, wobei sich unter sofortiger Trübung nach ca. 5 Min. eine gelbe ölige Substanz ausschied. Nach 4 tägigem Stehenlassen wurde die ätherische Schicht abdekantiert, der pulverisch gewordene Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen. Gelbes Pulver, Schmp. $189\sim 190^\circ$ (u. Schäumen). Pikrat: Nadeln aus EtOH, Schmp. 165° . Eine Mischprobe mit dem (XII)-Pikrat (Schmp. 165°) schmolz bei 165° .

ii) 0.8 g(XII) wurden in 8.4 ccm AcOH gelöst. Hierauf wurden 0.82 ccm 30-proz. H_2O_2 zugesetzt und 8 Std. lang auf dem Wasserbad von $50\sim 52^\circ$ erhitzt. Die orange gefärbte Reaktionslösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand in CHCl_3 gelöst und die CHCl_3 -Lösung mit 5-proz. NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Die CHCl_3 -Schicht wurde nach dem Trocknen über Na_2SO_4 eingedampft und der syrupöse Rückstand (0.74 g) durch Erwärmen in Benzol gelöst. Die Benzol-Lösung ergab beim Reiben der Wand mit einem Glasstab eine kristallinische Ausscheidung, die abgesaugt (Schmp. $144\sim 146^\circ$, 180 mg) und aus Benzol umkristallisiert wurde. Gelbe Blättchen (XVII), Schmp. 155° . Eine Mischprobe mit dem (XIII)-Äthylester schmolz bei 155° . $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ —Ber. : C, 66.35; H, 5.10; N, 6.45. Gef. : C, 65.92; H, 5.36; N, 6.20.

Zusammenfassung

6-Nitrochinolin ergab bei der Oxydierung mit Wasserstoffperoxyd in einer Eisessig-Lösung das entsprechende N-Oxyd nur in einer Ausbeute von 41% und nebenbei entstanden 3-Hydroxy-6-nitrochinolin und sein N-Oxyd in einer Ausbeute von 1% bzw. 27% der Theorie. Die analoge Reaktion mit Chinolin-8-carbonsäure bzw. seinem Äthylester ergab kein N-Oxyd sondern das entsprechende 3-Hydroxyderivat in einer Ausbeute von 36% bzw. 21% der Theorie. Die Nebenentstehung von 3-Hydroxyderivat bei der N-Oxydierung eines Chinolinderivates mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig-Lösung scheint eine allgemeine Erscheinung zu sein, die bei der sterischen oder polarischen Hinderung durch irgendeinen Substituenten deutlicher auftritt.

(Eingegangen am 20. Juli, 1959)