

mehrere Stdn. auf Wasserbadtemperatur gehalten. Man erhält eine dunkelrote harzige Masse, die in wenig heißem Acetanhydrid gelöst wird. Beim Erkalten fallen 5 g orangefarbene Krystalle an, die nach dem Umkrystallisieren aus Toluol oder besser Acetanhydrid bei 206° schmelzen. Unlöslich in Wasser, Äther, Alkohol, Petroläther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, in den übrigen organischen Lösungsmitteln löslich. Die Lösungsfarbe ist orange bis rot mit gelbgrüner Fluoreszenz; in konz. Schwefelsäure zeigt sich zuerst blaue bis violette Farbe, die schnell nach tiefrot umschlägt.

$C_{21}H_{15}O_4N$  (345.3) Ber. C 73.03 H 4.38 N 4.06 Gef. C 73.11 H 4.44 N 4.06.

Beim Behandeln des tiefroten Harzes mit Toluol erhält man in sehr geringer Ausbeute einen rotorangefarbenen, krystallinen Stoff, der ebenfalls bei 206° schmilzt. Mit der Acetylverbindung VIII zeigt sich eine Schmp.-Erniedrigung von fast 30°.

6-Amino-1-anisal-acenaphthen (IX): 2 g V werden in etwa 20 ccm Methanol aufgeschlämmt. Nach Sättigung mit Chlorwasserstoff wird die warme orangefarbene Lösung nach und nach mit 15 g gepulvertem Zinn(II)-chlorid versetzt. Die orangefarbene Substanz entfärbt sich langsam. Schließlich wird noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich der Kolbeninhalt vollkommen entfärbt hat. Nach dem Erkalten wird das farblose krystalline Zinndoppelsalz abfiltriert und mit heißer verd. Natronlauge zersetzt; es bleiben 2 g gelbe Substanz zurück. Aus Benzol gelbbraune Nadeln vom Schmp. 162° (Zers. u. Rotfärbung).

Das Produkt ist unlöslich in Wasser, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, wenig löslich in Äther und Alkohol, in den übrigen organischen Lösungsmitteln gelb bis braun löslich; die Lösung zeigt tiefblaue Fluoreszenz. Aus heißem Acetanhydrid fällt beim Erkalten die farblose Acetylverbindung vom Schmp. 262° aus. Mit Pikrinsäure entsteht ein leicht zersetzliches Pikrat vom Schmp. 142°.

In konz. Schwefelsäure tritt Lösung mit rotvioletter Farbe ein. Das gelbe Rohprodukt wird in konz. Salzsäure farblos, löst sich aber nicht. Beim Diazotieren erhält man eine tiefrote Lösung.

$C_{20}H_{17}ON$  (287.1) Ber. C 83.58 H 5.97 N 4.88  
Gef. C 84.22, 84.34 H 6.19, 6.13 N 4.93.

6-Amino-1-[ $\beta$ -methyl-benzal]-acenaphthen (X ?): Der Versuch wurde wie bei der Anisalverbindung IX durchgeführt. Man erhält ein farbloses Zinndoppelsalz, das in verd. Natronlauge zersetzt wird. Bei gleichem Ansatz wie bei IX bleiben 2 g gelbbraunes Produkt zurück, das sich in Wasser und Petroläther nicht löst, in den übrigen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. Die Verbindung zeigt in konz. Schwefelsäure rotviolette Farbe; vor allem in aromatischen Flüssigkeiten und Acetanhydrid fluoresziert sie tiefblau. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel scheidet sich beim Erkalten die farblose Acetylverbindung vom Schmp. 173° aus. Mit Pikrinsäure erhält man eine leicht zersetzliche Additionsverbindung. In konz. Salzsäure bildet sich ein farbloses, unlösliches Salz.

Das Produkt läßt sich aus Benzol umkrystallisieren; aus viel Äthanol erhält man nach Zugabe von Petroläther lange Nadeln vom Schmp. 155°.

### 43. Alfred Dornow und Hilde Bormann\*): Notiz zur Kenntnis des 2-Methyl-pyridin-aldehyds-(3).

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.]  
(Eingegangen am 4. Dezember 1948.)

2-Methyl-pyridin-aldehyd-(3) läßt sich nach der Methode von McFadyen und Stevens aus 2-Methyl-nicotinsäure darstellen.

Kürzlich gelang es L. Panizzon<sup>1)</sup>, den Pyridin-aldehyd-(3) nach der Methode von J. S. McFadyen und T. S. Stevens<sup>2)</sup> durch alkalische Hydrolyse des Nicotinsäure-benzolsulfohydrazids in guter Ausbeute darzustellen. Auf

\*) Vergl. H. Bormann, Diplomarbeit Hannover 1948.

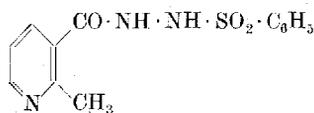
<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta **24** E, 24 [1941].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **1936**, 584.

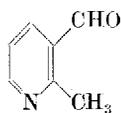
gleiche Weise erhielten wir aus 2-Methyl-nicotinsäure-äthylester, den wir durch Kondensation von  $\beta$ -Äthoxy-acroleindiäthylacetal mit  $\beta$ -Amino-crotonsäureester in fast quantitativer Ausbeute darstellen konnten, über das 2-Methyl-nicotinsäure-hydrazid und [2-Methyl-nicotinsäure]-benzolsulfohydrazid (I) den 2-Methyl-pyridin-aldehyd-(3) (II).

Die besten Ausbeuten an 2-Methyl-pyridin-aldehyd-(3) (etwa 30 %) werden erhalten, wenn die Zersetzung des [2-Methyl-nicotinsäure]-benzolsulfohydrazids in Glycerin bei 160° unter Verwendung von nur  $\frac{1}{2}$  Mol. Natriumcarbonat auf 1 Mol. des Sulfohydrazids erfolgt. Bei Verwendung anderer alkalisch wirkender Verbindungen (Calcium- oder Bariumcarbonat) oder einem Überschuß an Natriumcarbonat wurden wesentlich niedrigere Ausbeuten erzielt.

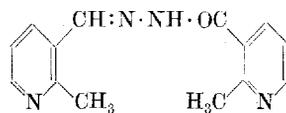
In nicht unerheblicher Menge entsteht neben dem Aldehyd auch dessen Kondensationsprodukt III mit 2-Methyl-nicotinsäure-hydrazid, das also aus dem Benzolsulfohydrazid wieder zurückgebildet wird.



I.



II.



III.

2-Methyl-pyridin-aldehyd-(3) (II) ist durch eine besonders reaktionsfähige  $\text{CH}_3$ -Gruppe ausgezeichnet; aus dem reinen Aldehyd scheidet sich schon nach einigem Stehen ein Kondensationsprodukt der Summenformel  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2$  aus, das durch Reaktion dieser  $\text{CH}_3$ -Gruppe mit der Carbonyl-Gruppe eines zweiten Aldehyd-Moleküls entsteht.

Durch Kondensation von 2-Methyl-pyridin-aldehyd-(3) mit Malonsäure entsteht  $\beta$ -[2-Methyl-pyridyl-(3)]-acrylsäure, die leicht zu  $\beta$ -[2-Methyl-pyridyl-(3)]-propionsäure reduziert werden kann. Damit ist ein neuer Weg zur Darstellung des als Komponente für das Hetero-Vitamin  $\text{B}_1$  benutzten 2-Methyl-3-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-pyridins<sup>3)</sup> aufgezeigt.

### Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-nicotinsäure-äthylester<sup>4)</sup>: 34.8 g (0.2 Mol)  $\beta$ -Äthoxy-acroleindiäthylacetal werden mit 25.8 g (0.2 Mol)  $\beta$ -Amino-crotonsäureester etwa 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des entstandenen Alkohols wird das Reaktionsprodukt i. Vak. destilliert; Ausb. 98% Ester vom Sdp.<sub>12</sub> 105°.

2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-hydrazid: 41 g (0.25 Mol) 2-Methyl-nicotinsäure-äthylester werden mit 12.5 g (0.25 Mol) Hydrazinhydrat auf 120° erhitzt. Nach vorübergehender Rotfärbung tritt nach 6 Stdn. Lösung ein. Es wird abgesaugt und der kristalline Rückstand auf Ton abgepreßt; Ausb. 30–32 g (80–85% d.Th.). Zur Analyse wird entweder aus wenig Essigester oder aus Benzol umkrystallisiert; Schmp. 120°.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_3$  (151.2) Ber. N 27.29 Gef. N 27.35.

2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-benzolsulfohydrazid (I): 50 g (0.3 Mol) 2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-hydrazid werden in 150 ccm Pyridin allmählich unter Umrühren mit 65 g (0.33 Mol) Benzolsulfochlorid versetzt. Die zuerst rot gefärbte Lösung geht beim Abdestillieren der Hauptmenge des Pyridins in ein tiefblaues Öl

<sup>3)</sup> A. Dornow u. W. Schacht, B. 82, 117 [1949].

<sup>4)</sup> P. Baumgarten u. A. Dornow, B. 73, 563 [1939].

über, aus dem sich nach Zusatz von 500 ccm Wasser feine, reinweiße Krystalle abscheiden. Zur Analyse wird aus Benzol oder wäbr. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 144° (Zers.); Ausb. 60–65% d.Theorie.

$C_{13}H_{13}O_3N_3S$  (291.3) Ber. C 53.59 H 4.49 N 14.39 Gef. C 53.31 H 4.70 N 14.84.

2-Methyl-pyridin-aldehyd-(3) (II): 29.1 g (0.1 Mol) 2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-benzolsulfohydrazid werden in 150 ccm wasserfreiem Glycerin in einem 2l-Kolben langsam auf 160° erhitzt. Dann setzt man zur Lösung 5.3 g Natriumcarbonat ( $\frac{1}{20}$  Mol) zu, wobei unter stürmischer Stickstoff- und Kohlendioxyd-Entwicklung starkes Aufschäumen auftritt. Nach wenigen Minuten wird das Reaktionsgemisch gekühlt und mit etwa 300 ccm Wasser versetzt. Man sättigt mit Natriumcarbonat und extrahiert mehrmals mit Chloroform. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird i.Vak. destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 94°; Ausb. 31% d.Theorie.

2 Methyl-pyridin-aldehyd-(3) ist eine unangenehm stechend riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser, Äther und Chloroform löst und mit Wasserdampf leicht flüchtig ist. Schon nach kurzem Stehen bildet er durch Kondensation mit einem zweiten Molekül einen festen Stoff vom Schmp. 197°.

$C_{14}H_{12}ON_2$  (224.3) Ber. N 12.49 Gef. N 12.53.

Der Aldehyd enthält daher immer mehr oder weniger des bei der Kondensation entstehenden Wassers, welches die Analysenwerte beeinflusst.

$C_7H_7ON$  (121.1) Ber. N 11.56 Gef. N 10.24.

Semicarbazon: Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 209°.

$C_8H_8ON_4$  (178.2) Ber. C 53.91 H 5.66 N 31.55 Gef. C 53.57 H 5.66 N 31.44.

Nach dem Abdestillieren des 2-Methyl-pyridin-aldehyds-(3) hinterbleibt ein Rückstand, der aus wäbr. Alkohol (1 Tl. Alkohol + 10 Tle. Wasser) in farblosen Nadeln vom Schmp. 208–208.5° krystallisiert. Er erwies sich als das Kondensationsprodukt III aus Aldehyd und 2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-hydrazid und konnte auch durch kurzes Erhitzen der Komponenten auf 160–170° erhalten werden. Der Misch-Schmelzpunkt ergab keine Erniedrigung.

$C_{14}H_{14}N_4O$  (254.3) Ber. C 66.12 H 5.55 N 22.03 Gef. C 66.25 H 5.48 N 22.02.

$\beta$ -[2-Methyl-pyridyl-(3)]-acrylsäure: 2.4 g (0.02 Mol) 2-Methyl-pyridin-aldehyd-(3) werden mit 2.1 g (0.02 Mol) Malonsäure in 1.6 g Pyridin nach Zusatz von wenig Piperidin 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei unter Kohlendioxyd-Entwicklung ein dicker Krystallbrei entsteht. Durch Zugabe von Wasser wird das freie Acrylsäure-Derivat erhalten, das zur Analyse aus Methanol umkrystallisiert wird. Schmp. 214°; Ausb. 50% d.Theorie.

$\beta$ -[2-Methyl-pyridyl-(3)]-propionsäure: 1.63 g (0.01 Mol)  $\beta$ -[2-Methyl-pyridyl-(3)]-acrylsäure werden in 100 ccm Wasser nach Zusatz von 0.25 g Platinoxyd unter Atmosphären-Druck hydriert; die erforderliche Wasserstoffmenge ist nach 2 Stdn. aufgenommen. Durch Einengen der Lösung wird die Säure in 100-proz. Ausbeute mit dem Schmp. 147.5–148° (aus Alkohol) erhalten.

$C_9H_{11}O_2N$  (165.2) Ber. C 65.44 H 6.71 N 8.48 Gef. C 65.38 H 6.87 N 8.79.

#### 44. Wilhelm Treibs und Harry Schmidt: Über das polymere Pinocarvon.

[Aus den wissenschaftlichen Laboratorien von Dr. W. Treibs und von Schimmel in Miltitz.]

(Eingegangen am 26. Dezember 1948.)

Das Terpenketon Pinocarvon verwandelt sich allmählich spontan in ein durchsichtiges Harz und läßt sich thermisch oder katalytisch in ein festes Polymeres überführen. Die Polymerisation erfolgt als Kettenreaktion völlig analog der Molekülvervielfachung von Vinylverbindungen mit aktivierter Doppelbindung.

Bekanntlich wird die Vinylgruppe durch benachbarte aktivierende Atomgruppen (z. B. CO, CO<sub>2</sub>H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) zur Molekülvervielfachung befähigt, eine Kettenreaktion, welche eine der wichtigsten Grundlagen der modernen Polymerisationstechnik bildet:

