

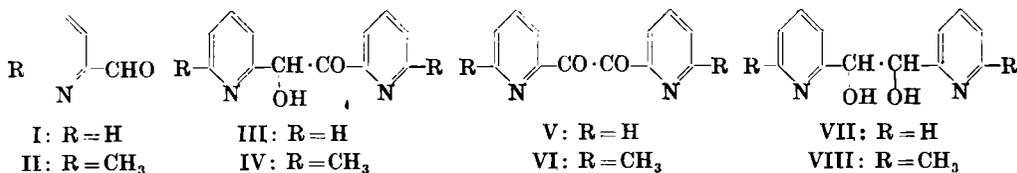
64. Wilhelm Mathes, Walter Sauermilch und Theo Klein: Die Oxydation von Pyridinhomologen in der Gasphase

[Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. F. Raschig G.m.b.H., Ludwigshafen/Rh.]

(Eingegangen am 22. Januar 1951)

Die Oxydation von Pyridinhomologen in der Gasphase läßt sich so steuern, daß folgende Reaktionen vorherrschen: 1.) Mit Sauerstoffüberschuß: Bildung von Pyridoinen (über Pyridinaldehyde), 2.) mit abgestimmter Sauerstoffmenge: Pyridinaldehyde, 3.) mit Sauerstoffüberschuß: Abbau zum Pyridin über Pyridin-carbonsäuren.

Die Kondensation von Benzaldehyd zu Benzoin und dessen Oxydation zu Benzil hat in der Reihe der N-Heterocyclen eine Parallele in der Reaktionsfolge α -Pyridinaldehyd \rightarrow α -Pyridoin \rightarrow α -Pyridil, die Harries¹⁾ erstmalig verwirklicht hat. Den α -Pyridinaldehyd (I) erhielt er aus α -Stilbazol durch Ozonisierung und Spaltung des Ozonids, allerdings mit recht unbefriedigender Ausbeute. Die Kondensation des α -Pyridinaldehyds zum α -Pyridoin (III) verlief ebenso glatt und unter denselben Bedingungen wie bei der Bildung des Benzoins. Auch die Oxydation mit Salpetersäure zum α -Pyridil (V) vollzieht sich analog der Benzilbildung.



α -Pyridoin (III) ist durch ein von uns aufgefundenes Verfahren²⁾ durch katalytische Oxydation von α -Picolin in der Gasphase leicht zugänglich geworden. Leitet man α -Picolin zusammen mit Luft über Oxydationskatalysatoren, so erhält man nach dem Verfahren von W. Mathes und L. Seelmann³⁾ Picolinsäure bzw. Pyridin. Bei höherer Strömungsgeschwindigkeit (d. h. geringerer Verweilzeit) gelang es, das α -Pyridoin in kristallisierter Form in nicht unbeträchtlicher Menge zu fassen. Die Bildung dieser Substanz kann man sich so vorstellen, daß primär α -Pyridinaldehyd entsteht, und daß sich dann 2 Moll. desselben unter dem katalytischen Einfluß von Spuren gleichzeitig entstandener Blausäure zu α -Pyridoin kondensieren (s. Versuchsteil, S. 456).

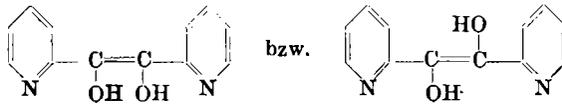
Daß die Formel III die Konstitution der Verbindung befriedigend zum Ausdruck bringt, kann bezweifelt werden. Die Beobachtung, daß der Schmelzpunkt von 156° keineswegs scharf ausfällt, wie man es bei einer reinen, einheitlichen Substanz erwartet, sowie von

¹⁾ C. Harries u. G. H. Lénárt, A. 410, 95 usw. [1915].

²⁾ Dtsch. Pat. angem. (26. 10. 1950).

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 733298 [1941] (C. 1943 II, 1413').

uns beobachtete Farbunterschiede einzelner Substanzproben von Gelb bis leuchtend Rot, lassen die Erwägung auch folgender Formelbilder nicht abwegig erscheinen:



α -Pyridoin reduziert ammoniakal. Silbernitrat-Lösung fast so stark (schon bei Zimmertemperatur) wie α -Pyridinaldehyd. Im Gegensatz zum Benzoin ist es in alkohol. Lösung an der Luft unbeständig und oxydiert sich zu α -Pyridil. Ein Teil des Alkohols wird hierbei gleichzeitig zum entsprechenden Aldehyd oxydiert. Die Reaktion wird durch Eisen(III)-Salze katalysiert.

Bei der Oxydation von α -Pyridoin mit Wasserstoffperoxyd erhielten wir neben Picolinsäure einen gut kristallisierenden farblosen Stoff vom Schmp. 168° (Zers.), der sich durch Analyse und Reaktionen als identisch erwies mit Picolinsäure-*N*-oxyd, das O. Diels und K. Alder⁴⁾ erstmalig darstellten. Wir haben durch Erhitzen auf 200° das von J. Meisenheimer⁵⁾, wie auch von den vorgenannten Autoren beschriebene Pyridin-*N*-oxyd daraus erhalten, so daß die Identität nicht bezweifelt werden kann.

Das aus α -Pyridoin (III) entstehende α -Pyridil (V) zeigt schon äußerlich eine Abweichung von Benzil und anderen aromatischen Diketonen, die meist eine gelbe Farbe haben. α -Pyridil ist nahezu farblos und weist eine starke Lichtempfindlichkeit auf. Dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt nimmt es eine leuchtend blaugrüne Farbe an, die schon nach wenigen Minuten erkennbar wird. Ebenfalls im Gegensatz zu Benzil macht es in alkohol. Lösung aus Kaliumjodid Jod frei, ein Verhalten, das an eine Superoxydform im Sinne der „Pseudobenzile“ Schönbergs⁶⁾ erinnert. Indessen wird die Annahme solcher Superoxydformen von W. Dilthey u. Mitarbb.⁷⁾ abgelehnt.

Vom α -Pyridil aus gelangt man mit Hydroperoxyd direkt, sowie mit Luftsauerstoff bei Anwesenheit von Eisen(III)-Salz in glatter Reaktion zur Picolinsäure.

Es erschien uns reizvoll, nach den vorstehend mitgeteilten Feststellungen zu versuchen, den α -Pyridinaldehyd entweder bei der ursprünglichen katalytischen Oxydation abzufangen, bevor er zu α -Pyridoin kondensiert, oder aber ihn aus dem α -Pyridoin oder dem α -Pyridil in einfacher Weise zugänglich zu machen, insbesondere da das Pyridoin gewissermaßen als dimerer Pyridinaldehyd anzusprechen ist.

Zunächst versuchten wir daher eine mannigfach variierte „destruktive Destillation“ des α -Pyridoins. Aus den erhaltenen Destillaten konnten Fraktionen mit stark reduzierender Wirkung auf ammoniakal. Silbernitrat-Lösung erhalten werden. Auch die Verkokung dieser Fraktionen zu α -Pyridoin gelang. Jedoch scheint der Aldehyd nur in geringer Menge im Gemische mit Pyridinbasen zu entstehen, so daß die Isolierung schwierig und nicht lohnend ist.

Auf anderem Wege gelang eine befriedigendere Darstellung des α -Pyridinaldehyds aus Bis- $[\alpha$ -pyridyl]-glykol (VII): α -Pyridoin ließ sich mit Pd-Kataly-

⁴⁾ A. 505, 103 [1933].

⁵⁾ B. 59, 1851 [1926].

⁶⁾ B. 55, 1174 [1922].

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 141, 331 [1936].

sator unter Aufnahme von 1 Mol. H_2 zu dem bisher noch unbekanntem Bis-[α -pyridyl]-glykol hydrieren, einem in farblosen Nadeln kristallisierenden, wasserlöslichen Stoff vom Schmp. 154° . Dieses Glykol wurde der oxydativen Spaltung mit Bleitetraacetat nach R. Criegee⁸⁾ unterworfen und lieferte den α -Pyridinaldehyd in befriedigender Ausbeute.

Die beste Methode, den Pyridinaldehyd direkt zu fassen, ergab sich durch eine Abwandlung der weiter oben erwähnten Gasphasenoxydation des α -Picolins in der Weise, daß der große Überschuß der Base vermieden und zwecks Beibehaltung der Verweilzeit durch Wasserdampf ersetzt wurde. Bei Anwendung einer 5-proz. wäßrigen Picolin-Lösung, deren Dämpfe, mit wenig Luft gemischt, über den Katalysator geleitet wurden, entstand ein tiefblaugefärbtes Destillat, das stark nach freiem Aldehyd roch. Aus diesem konnte durch geeignete Aufarbeitung der reine Aldehyd mit guter Ausbeute isoliert werden. Das Verfahren⁹⁾ ist im technischen Maßstab durchführbar und läßt sich auch auf andere Pyridinhomologe anwenden.

So erhielten wir bei Anwendung von γ -Picolin erwartungsgemäß den γ -Pyridinaldehyd, aus einem technischen „ β -Picolin“ (neben β -Picolin auch γ -Picolin sowie 2.6-Lutidin enthaltend) die entsprechenden Aldehyde in (schwer trennbarer) Mischung nebeneinander. Leiteten wir aber die Oxydation des β -Picolin-Gemisches so, wie bei der Darstellung des Pyridoins beschrieben, so kristallisierte allein das aus der Lutidinkomponente hervorgegangene 6.6'-Dimethyl- α -pyridoin (IV) aus dem Destillat aus. Diese Verbindung bildete rotgelbe Kristallnadeln vom Schmp. 198° (Zers.), die ähnliche Eigenschaften hatten wie α -Pyridoin. Durch Oxydation mit Salpetersäure wurde 6.6'-Dimethyl- α -pyridoin (IV) in das 6.6'-Dimethyl- α -pyridil (VI) übergeführt, ein blaßgelbes Diketon vom Schmp. $171-172^\circ$, das sich am Licht grün färbt. Die angegebenen Formeln IV und VI sind außer durch Elementaranalyse durch die Oxydation von 6.6'-Dimethyl- α -pyridil (VI) mit Wasserstoffperoxyd zur bekannten 6-Methyl-pyridin-carbonsäure-(2) vom Schmp. 95° gesichert. Die Verbindung IV wurde mit Pd-Katalysator zu 6.6'-Dimethyl-bis-[α -pyridyl]-glykol (VIII) hydriert. Das Glykol VIII ist ebenso wie Bis-[α -pyridyl]-glykol (VII) eine farblose, wasserlösliche Verbindung, jedoch von unscharfem Schmelzpunkt. Durch wiederholtes fraktioniertes Kristallisieren konnten einheitlich kristallisierende farblose Prismen daraus abgetrennt werden, die bei $139-140^\circ$ schmolzen, während das ursprüngliche Produkt ein Schmelzintervall von 100 bis 130° zeigte. Es dürfte sich also um ein Isomerengemisch von VIII handeln; dies ist um so wahrscheinlicher, als die Criegee-Spaltung zu einem einheitlichen Aldehyd führte, dem 6-Methyl- α -pyridinaldehyd (II) vom Schmp. 33° , der einen dem α -Pyridinaldehyd ähnlichen, jedoch weniger stechenden Geruch besitzt.

Nur am Rande erwähnen wir unsere Beobachtungen bezüglich der Nebenreaktionen im Geschehen der Gasphasenoxydation der Pyridinhomologen. Bei der Reaktionsart mit überschüssigem Basenanteil, die zu α -Pyridoin führte, gelang es uns, auch α -Pyridon zu isolieren. Diese Verbindung erhielten wir auch dann, wenn wir Pyridin an Stelle von α -Picolin den gleichen Versuchsbedingungen unterwarfen. Daß im übrigen ein Teil der

⁸⁾ Angew. Chem. 50, 153 [1937].

⁹⁾ Zum Patent angemeldet.

Pyridinbasen eine Ringsprengung und sogar eine Totalverbrennung erleidet, ließ sich aus dem Kohlendioxyd-Gehalt der Abgase folgern. Auch Ammoniumhydrogencarbonat und Ammoniumpicolat traten neben Spuren Cyanwasserstoff auf. Außerdem wurden noch in geringer Menge kristallisierte Stoffe aufgefunden, eine farblose Verbindung vom Schmp. 178–183°, sowie eine citronengelbe vom Schmp. 245° (Zers.), die unter der Quarzlampe intensiv grün fluorescierte. Wir bemühen uns, die interessanten Reaktionen noch weiter zu klären.

Beschreibung der Versuche

α -Pyridoin (III) und α -Pyridon aus α -Picolin: Über einen Katalysator, bestehend aus 50 ccm Silicagel, imprägniert mit 15–20% V_2O_5/MoO_3 -Gemisch, leitet man durch ein U-Rohr aus Aluminium (25 mm) stdl. 25 l Luft, sowie den Dampf aus 25 g α -Picolin und 75 g Wasser. Das Aluminiumrohr befindet sich in einem Heizbad von 380–400°. Der eine Schenkel des U-Rohres bleibt leer und dient zum Vorwärmen des Dampfgemisches, der andere trägt die Katalysatorschicht. Die aus der Katalysatorschicht austretenden Dämpfe werden über einen Vorstoß in einen Liebigkühler geleitet und kondensiert. Das Destillat fängt man in einer Saugflasche auf, deren seitliches Ansatzrohr zur Ableitung des Restgases in den Abzug dient. Das gelbe bis rotgelbe Destillat wird auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmt und dann einige Stdn. zur Abkühlung und Kristallisation beiseite gestellt. Es scheiden sich in dieser Zeit eine ansehnliche Menge Kristallnadeln von III aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus α -Picolin umkristallisiert werden. Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 156° (Harries und Lénárt¹⁾: Schmp. 156°).

Das Hydrochlorid von III besteht aus citronengelben Nadelchen vom Schmp. 210 bis 212°.

Die Mutterlauge, von der das α -Pyridoin abgesaugt wurde, engte man durch Abdestillieren auf den etwa zehnten Teil ihres Volumens ein, klärte mit Aktivkohle (Carboraffin) und versetzte sie dann mit dem gleichen Volumen 50-proz. Natronlauge. Am anderen Tag wurden die ausgeschiedenen Kristalle des perlmutterglänzenden Pyridon-natriums abgesaugt, auf Ton gepreßt und dann aus Alkohol umkristallisiert. Durch Neutralisieren des Natriumsalzes mit Salzsäure und Extrahieren der freien Base mit Chloroform wurde diese in farblosen Kristallen vom Schmp. 106° gewonnen (W. Koenigs, G. Geigy¹⁰⁾: Schmp. 106–107° (aus Benzol)).

Der Katalysator für obige Versuche und für die weiter unten beschriebene Darstellung von Pyridinaldehyd aus α -Picolin wurde folgendermaßen hergestellt: Das als Träger verwendete Kieselgel (Sorte A, grobporig, Stäbchenform, von Gebr. Herrmann-Köln) wird zunächst durch 10stdg. Extrahieren im Soxhlet-Apparat mit reiner Salzsäure von Eisen und Alkalisalzspuren befreit. Hiernach wird (ebenfalls im Soxhlet-Apparat) 5 Stdn. mit dest. Wasser extrahiert und anschließend 3 Stdn. bei 150° getrocknet. Es folgt eine Härtung des Gels durch 5stdg. Muffeln bei 700°. Das so vorbereitete Gel ist weiß mit bläulicher Opalescenz und klebt beim Prüfen mit der Zunge äußerst fest. Die Imprägnierung mit V_2O_5 und MoO_3 erfolgt erst jetzt: 28 g V_2O_5 und 12 g MoO_3 werden in etwa 200 ccm dest. Wasser aufgeschlämmt und so lange Chlorwasserstoff bei etwa 80° eingeleitet, bis alles aufgelöst ist (etwa 3–5 Stdn.). In einen Fraktionierkolben werden 160 g des vorbehandelten Gels gegeben und i. Vak. die salzsaure Vanadin-Molybdän-Lösung durch einen Tropftrichter zugesetzt. Die Hauptmenge Salzsäure wird hierauf i. Vak. abdestilliert. In einer Porzellanschale dampft man unter häufigem Umrühren das Ganze ein. Hierauf überschichtet man die trockene Masse mit eisenfreiem konz. Ammoniakwasser, wobei die Farbe in Dunkelblau umschlägt. Nun wird wiederum trocken gedunstet und anschließend 12 Stdn. auf 400° erhitzt. Nach Absieben der staubförmigen Anteile ist der Katalysator gebrauchsfertig; seine Farbe ist moosgrün.

α -Pyridinaldehyd (I) aus α -Picolin: Verwendet man bei sonst völlig gleichartigen Bedingungen wie beim vorstehenden Versuch eine 5-proz. wäbr. Picolin-Lösung, so

¹⁰⁾ B. 17, 590 [1884].

kondensieren sich die den Kontaktraum verlassenden Dämpfe zu einem dunkelblau gefärbten Destillat. Man säuert dieses mit Salzsäure an, wobei die Färbung in Braun umschlägt. Die Lösung wird in gutem Vak. auf den 10ten Teil ihres Volumens eingeeengt, mit überschüss. Natriumhydrogencarbonat versetzt und nach Absaugen ausgeäthert. Nach Trocknen der Ätherlösung mit Natriumsulfat erhält man durch Destillation reinen Pyridinaldehyd vom Sdp.₁₆ 70–71°. Der Geruch ist stechend und erinnert schwach an Benzaldehyd (Harries u. Lénárt¹): Sdp.₁₆₋₁₇ 70–71°).

Versetzt man 1 ccm Pyridinaldehyd mit 1 Tropfen 5-proz. Kaliumcyanid-Lösung, so erstarrt unter starker Erwärmung und Gelbrotfärbung die ganze Flüssigkeit zu α -Pyridoin (III).

Wenn man das vorerwähnte blaue Destillat mit einigen Tropfen Kaliumcyanid-Lösung aufkocht, so entsteht eine dem Aldehydgehalt entsprechende Menge α -Pyridoin. Filtriert man diese ab, so kann man an der Mutterlauge einen eindrucksvollen Farbeffekt beobachten: die gelbbraune Lösung färbt sich beim Schütteln an der Luft schlagartig dunkelgrün. Bei ruhigem Stehen erscheint rasch wieder die ursprüngliche Farbe, um bei weiterem Schütteln abermals in Grün umzuschlagen usw.

Das Verhalten von α -Pyridinaldehyd gegen Cyanwasserstoffgas weicht vom Verhalten des Benzaldehyds ab. Beim Einleiten von trockenem Cyanwasserstoff in reinen Pyridinaldehyd beobachteten wir zunächst eine Himbeerrot-Färbung. Bei anschließendem Erwärmen schlug die Farbe in die des Pyridoins um und es setzte ein lebhaftes Auskristallisieren dieser Verbindung ein. Benzaldehyd gab bei gleichartiger Behandlung kein Benzoin.

Oxydation von α -Pyridoin (III) mit Sauerstoff zu α -Pyridil (V) und Picolinsäure: In einer Schüttelente, wie sie für Mikrohydrierungen Verwendung findet, wurden 2 g umkristallisiertes α -Pyridoin in 25 ccm Methanol bei Zimmertemperatur aufgeschlämmt und unter einem Überdruck von etwa 50 cm Wassersäule mit Sauerstoff geschüttelt. Innerhalb von 80 Min. wurden 205 ccm Sauerstoff aufgenommen; die rotgelben Kristalle von III waren in fast farblose Kristalle von V übergegangen. Aus Alkohol umkristallisiert zeigten sie den Schmp. 155° (Harries u. Lénárt¹): hellcitronengelbe Kristalle vom Schmp. 154–155°. Das Pyridil ist lichtempfindlich und verfärbt sich schon beim Stehen im diffusen Tageslicht, rascher im Sonnenlicht blaugrün. Die Zusammensetzung der sich bei der Lichtreaktion bildenden blaugrünen Verbindung konnte nicht aufgeklärt werden. Sie löst sich mit tiefblauvioletter Farbe in Aceton, ist aber dann nur einige Sekunden haltbar.

Das Hydrochlorid des α -Pyridils, hergestellt durch Versetzen des Pyridils mit konz. Salzsäure und Eindunsten, ist farblos und schmilzt unter Dunkelfärbung und rascher Zersetzung bei 182–183°. Mit Hydroxylamin erhielten wir aus Pyridil ein bei 215° schmelzendes Oxim, welches mit Eisen(II)-sulfat-Lösung eine intensive Kirschrot-Färbung gab. Eine nähere Untersuchung dieser Verbindung steht noch aus.

Läßt man in obigem Versuch die Oxydation mit Sauerstoff nach Zugabe von Eisen(III)-chlorid bis zu Ende gehen, so kann man in der dann entstandenen braunroten Lösung durch Zugabe von Kupfer(II)-chlorid-Lösung die gebildete Picolinsäure als Kupfersalz ausfällen. Man erhält die bekannten tiefblauen Kristalle, aus denen man die reine Säure unschwer in üblicher Weise abscheidet. Beim Eindunsten der Mutterlauge vom abgesaugten Pyridil nimmt man stark den Geruch von gleichzeitig gebildetem Formaldehyd wahr.

Bis-[α -pyridyl]-glykol (VII) aus α -Pyridoin(III): 16 g III, gelöst in 400 ccm Alkohol + 30 ccm 5*n*HCl wurden mit 3 g Palladiumasbest (5% Pd) versetzt und in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Es wurden im Verlauf von etwa 20 Stdn. 1692 ccm Wasserstoff aufgenommen (korr.; ber. 1660 ccm). Nach Absaugen des Katalysators dampfte man die Alkohollösung auf etwa 80 ccm ein. Nach dem Erkalten schieden sich farblose Kristalle ab, die mit Alkohol gewaschen wurden: 5.75 g vom Schmp. 153.5 bis 154°. Aus Wasser oder Alkohol farblose Nadeln; leicht löslich in Wasser oder heißem Alkohol.

C₁₂H₁₂O₂N₂ (216.2) Ber. C 66.66 H 5.55 N 12.97
Gef. C 66.84, 66.62 H 5.62, 5.59 N 12.95, 13.19

Die Verbindung reduziert beim Erwärmen ammoniakal. Silbernitrat-Lösung und läßt sich mit Wasserstoffperoxyd zu Picolinsäure oxydieren.

α -Pyridinaldehyd (I) aus Bis-[α -pyridyl]-glykol (VII): 2.16 g VII wurden mit 4.4 g Bleitetraacetat und 20 ccm trockenem Benzol einige Stdn. geschüttelt, dann wurde das Blei mit der ber. Menge Schwefelsäure gefällt. Der gesamte Inhalt der Schüttelente wurde nun einer Wasserdampfdestillation unterworfen bis das übergehende Destillat ammoniakal. Silbernitrat-Lösung nicht mehr reduzierte. Das Destillat wurde mit 5 ccm 5*n* HCl angesäuert und i. Vak. zum Sirup eingedampft. Beim Stehenlassen desselben über Nacht im Exsiccator schieden sich strahlige Nadeln des Hydrochlorids vom Pyridinaldehyd ab (Schmp. 104–108°). Aus diesem wurde der Aldehyd mit Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt und durch Destillation abgetrennt: 1.8 g vom Sdp.₁₆ 71–72°.

α -Picolinsäure-*N*-oxyd: 10 g α -Pyridoin (III) werden fein gepulvert und in kleinen Anteilen in 50 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd unter dauerndem Turbinieren eingetragen. Die Temperatur läßt man auf höchstens 40° ansteigen. Unter Erwärmung geht im Verlauf einiger Stdn. alles Pyridoin in Lösung. Die Lösung wird in gutem Vak. zu 50% eingedampft, dann mit 20 ccm Methanol versetzt und unter Eiskühlung kalt gerührt. Hierbei scheiden sich schwach bräunlich gefärbte Kristalle ab, die man absaugt und aus Alkohol unter Zusatz von etwas Aktivkohle umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 168° (Zers.) (Diels u. Alder⁴): Schmp. 161°.

$C_6H_5O_3N$ (139.1) Ber. C 51.80 H 3.62 N 10.07
Gef. C 51.69, 51.67 H 3.65, 3.54 N 10.16, 10.16

Pyridin-*N*-oxyd: 1.79 g Picolinsäure-*N*-oxyd wurden in einem Reagensglas bei 200° im Ölbad erhitzt, bis die Kohlendioxyd-Entwicklung vollständig aufhörte. Danach wurde das Reagensglas abgeschmolzen und mit dem abgetrennten Glasteil gewogen. Es hinterblieb ein Rückstand von 1.18 g (ber. 1.22 g) Pyridin-*N*-oxyd, das beim Abkühlen nach einiger Zeit freiwillig kristallisierte und dann bei 64° schmolz (Meisenheimer⁵): Schmp. 66–68°. Die Verbindung ist so hygroskopisch, daß sie beim Öffnen des Glases an der Luft augenblicklich zerfließt. Das Pikrat zeigte den von Meisenheimer⁵) angegebenen Schmp. 179.5°.

6,6'-Dimethyl- α -pyridoin (IV): In der beim α -Pyridoin beschriebenen Versuchsanordnung wurde an Stelle des α -Picolins eine Pyridinbasen-Fraktion (Sdp. 142.5–145°), die neben β -Picolin wesentliche Anteile an 2,6-Lutidin enthielt, unter denselben Reaktionsverhältnissen mit Luft katalytisch oxydiert. Im Destillat schieden sich nach gleichartiger Vorbehandlung etwas tiefer gefärbte rotgelbe Kristalle von 6,6'-Dimethyl- α -pyridoin ab, die aus α -Picolin umkristallisiert wurden. Man erhielt gelblichrote Kristalle vom Schmp. 198° (Zers.), die wie α -Pyridoin ammoniakal. Silbernitrat-Lösung zum Silberspiegel reduzierten.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ (242.3) Ber. C 69.40 H 5.82 N 11.56
Gef. C 69.07, 69.08 H 5.61, 5.67 N 11.47, 11.37

0.6208 g Sbst. in 76.8340 g Dichlorbenzol: $\Delta = 0.25^\circ$. Gef. Mol.-Gew. = $7.48 \times 0.6208 / 76.834 \times 0.25 = 242$.

In alkohol. Lösung konnte die Verbindung zum entsprechenden Pyridil oder zu der 6-Methyl-picolinsäure oxydiert werden.

6,6'-Dimethyl- α -pyridil (VI) wurde aus dem vorstehenden Präparat durch Oxydation mit Luft in alkohol. Lösung, wie bei Pyridil beschrieben, erhalten, oder durch Eintragen von 6,6'-Dimethyl- α -pyridoin (IV) in konz. Salpetersäure und Neutralisieren mit Kaliumcarbonat. Das Dimethylpyridil ist eine blaßgelbe, kristalline Substanz vom Schmp. 171–172°, die sich am Licht rasch grün färbt. Umkristallisierbar aus heißem Alkohol, besser aus α -Picolin.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ (240.3) Ber. C 69.97 H 5.04 N 11.67
Gef. C 69.84, 69.99 H 5.10, 4.99 N 11.53, 11.72

6,6'-Dimethyl-bis-[α -pyridyl]-glykol (VIII) wurde aus 6,6'-Dimethyl- α -pyridoin (IV) durch Hydrierung in analoger Weise wie bei Bis-[α -pyridyl]-glykol (VII) beschrieben, dargestellt. Die erhaltene Verbindung war, wie bereits erwähnt, nicht

einheitlich. Der Schmelzpunkt eines durch wiederholtes frakt. Kristallisieren gereinigten Anteils lag bei 139–140°.

$C_{14}H_{18}O_2N_2$ (244.3) Ber. C 68.83 H 6.60 Gef. C 68.83, 68.91 H 6.71, 6.70

6-Methyl- α -pyridinaldehyd(II): Die Bleitetraacetat-Spaltung von VIII wurde, wie bei der Darstellung von Pyridinaldehyd beschrieben, durchgeführt. Aus 7.65 g Dimethyl-bis-pyridyl-glykol entstanden 4.2 g Aldehyd II; farblose Kristalle vom Schmp. 30° und Sdp.₁₂ 77–78°.

C_7H_7ON (121.1) Ber. C 69.40 H 5.82 Gef. C 69.51, 69.74 H 5.81, 5.89

Das Hydrochlorid zeigte einen Schmp. von 146–147°. Das Aldazin kristallisierte aus Alkohol in blaßgelben Kristallen vom Schmp. 179.5°.

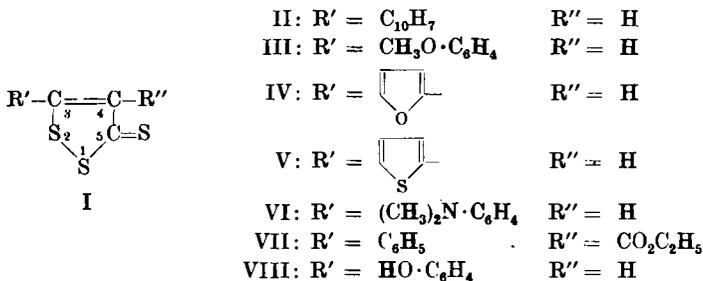
65. Bruno Böttcher und Fritz Bauer: Über Trithione, V. Mitteil.: Notiz über einige neue Trithione*) **)

[Aus dem Privatlaboratorium B. Böttcher, Kronach]

(Eingegangen am 25. Januar 1951)

Es werden einige neue Trithione (5-Thion-1.2-dithiole), die sich durch die organischen Substituenten in 3- bzw. 4-Stellung unterscheiden, beschrieben.

Weniger um die Anzahl der Trithione (I) zu mehrern, als vielmehr in der Absicht, Derivate dieser Körperklasse mit verschiedenen Substituenten in 3- bzw. 4-Stellung herzustellen, von denen wir uns für gewisse Zwecke besonders erwünschte Eigenschaften erhofften, haben wir 3- α -Naphthyl- (II), 3-*o*-Methoxy-phenyl- (III), 3- α -Furyl- (IV), 3- α -Thienyl- (V), 3-[*p*-Dimethylamino-phenyl]- (VI)¹), 3-Phenyl-4-carbäthoxy- (VII) und 3-[*p*-Oxy-phenyl]²)-5-thion-1.2-dithiol (VIII)¹) synthetisiert.



*) B. Böttcher u. A. Lüttringhaus, A. 557, 89 [1947]; A. Lüttringhaus, H. König u. B. Böttcher, A. 560, 201 [1948]; B. Böttcher, B. 81, 376 [1948]; B. Böttcher u. F. Bauer, A. 568, 227 [1950].

Die in dieser Veröffentlichung beschriebenen Trithione wurden in dem Zeitraum zwischen 1947 und 1949 synthetisiert. Aus patentrechtlichen Gründen erfolgt die Veröffentlichung erst jetzt.

**) Wir danken auch an dieser Stelle Frau L. Voittländer für ihre unermüdliche Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

¹) Die Verbindungen VI und VIII wurden unabhängig auf andere Weise von W. Cleve gewonnen (Dissertat. Halle 1950).

²) In der vorliegenden Veröffentlichung ist entgegen den Angaben früherer Arbeiten für den rationalen Namen die im Beilsteinwerk für die entsprechenden Oxoverbindungen eingeführte Bezifferung gewählt.