

72. Muvaffak Seyhan: Notiz über die Oxydation von 2.3-Dimethyl-chinolin mit Selendioxyd

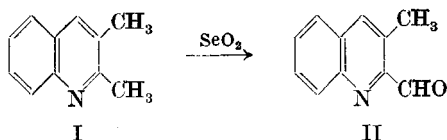
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 21. Januar 1952)

Es wird die Darstellung des 3-Methyl-chinolin-aldehyds-(2) beschrieben.

Chinaldin und Lepidin lassen sich mit Selendioxyd in 50- bzw. 58-proz. Ausbeute zu den entsprechenden Aldehyden oxydieren¹⁾. Andererseits geht die Oxydation von 2.4-Dimethyl-chinolin mit Selendioxyd eine Stufe weiter, indem sich neben geringen Mengen Lepidin-aldehyd-(2) (0.5%) und Chinolin-dialdehyd-(2.4) (4%) im wesentlichen Lepidin-carbonsäure-(2) (10%) bildet²⁾. Auch 2.3-Dimethyl-chinoxalin verhält sich gegenüber Selendioxyd wie 2.4-Dimethyl-chinolin, wobei außer geringen Mengen 3-Methyl-chinoxalin-aldehyd-(2) und Chinoxalin-dialdehyd-(2.3) hauptsächlich 3-Methyl-chinoxalin-carbonsäure-(2) entsteht³⁾.

Es war zu erwarten, daß 2.3-Dimethyl-chinolin sich gegenüber Selendioxyd ebenso verhalten würde wie 2.4-Dimethyl-chinolin bzw. 2.3-Dimethyl-chinoxalin, indem es neben Mono- und Dialdehyd eine Monocarbonsäure liefern würde. Diese Vermutung traf aber nicht zu. Es wurde in verhältnismäßig guter Ausbeute (50%) ein Monoaldehyd erhalten. Die Stellung der Aldehyd-Gruppe ist nicht nachgewiesen, doch ist anzunehmen, daß es sich um 3-Methyl-chinolin-aldehyd-(2) handelt. Die Bildung einer Säure konnte nicht festgestellt werden.



Das 2.3-Dimethyl-chinolin (I) vom Schmp. 67° wurde durch Kondensation von *o*-Amino-benzaldehyd mit Methyl-äthyl-keton erhalten⁴⁾. Sein Oxydationsprodukt mit Selendioxyd lieferte bei der Wasserdampfdestillation farblose Kristalle des 3-Methyl-chinolin-aldehyds-(2) (II) vom Schmp. 114–115°. Sein *p*-Nitro-phenylhydrazon bildete glitzernd gelbe Kristalle vom Schmp. 257°. Das gelbe 2.4-Dinitro-phenylhydrazon besitzt den Schmp. 274°.

Beschreibung der Versuche

3-Methyl-chinolin-aldehyd-(2): In eine Lösung von 1.1 g 2.3-Dimethyl-chinolin in 25 cm *m*-Xylol wurden bei einer Ölbadtemperatur von 90° unter Rückfluß nach und nach 1.8 g frisch dargestelltes, unsublimiertes Selendioxyd eingetragen. Nach dem Eintragen wurde die Temperatur des Ölbadens erhöht und zum Schluß 1½ Std. bei 130–135° gehalten. Die von metallischem Selen heiß abfiltrierte dunkelrote Lösung wurde dann der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei zunächst das *m*-Xylol über-

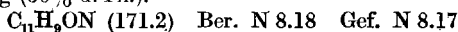
¹⁾ M. Henze, B. **67**, 750 [1934]; H. Kaplan, Journ. Amer. chem. Soc. **63**, 2654 [1941]; C. E. Kwartler u. H. G. Lindwall, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 524 [1937]; G. R. Clemo u. E. Heggarth, Journ. chem. Soc. London **1939**, 1241.

²⁾ M. Seyhan, Rev. Fac. Sciences de l'Univers. d'Istanbul [A] **16**, 251 [1951].

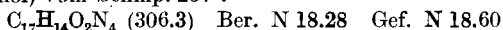
³⁾ M. Seyhan, B. **84**, 477 [1951].

⁴⁾ J. Eliasberg u. P. Friedländer, B. **25**, 1754 [1892].

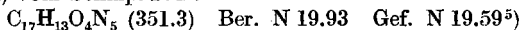
ging und dann langsamer der Aldehyd, der in sehr schönen farblosen Kristallen bereits im Kühler auskristallisierte. Er kann aus Petroläther umkristallisiert werden; Schmp. 115–116°, Ausb. 0.6 g (50% d.Th.).



3-Methyl-chinolin-aldehyd-(2)-*p*-nitro-phenylhydrazon: Glitzernde gelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 257°.



3-Methyl-chinolin-aldehyd-(2)-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Gelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 274°.



73. Hans Brockmann, Hermann Genth und Reimer Strufe: Pikromycin, II. Mittel.*) (Antibiotica aus Actinomyeeten, IX. Mittel.**))

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen]

(Eingegangen am 25. Januar 1952)

Beim Alkaliabbau des Pikromycins entsteht nahezu 1 Mol. Dimethylamin und ein öliges, destillierbares Abbauprodukt. Chromsäure-Oxydation des Antibiotieums liefert 5 Moll. Essigsäure, Abbau mit konz. Schwefelsäure ein stickstoff-freies, saures Spaltstück. Ergebnisse über Acylierung, Hydrierung, Benzopersäure-Titration und thermischen Abbau des Pikromycins werden mitgeteilt.

Aus der Kulturlösung eines *Actinomyces*-Stammes¹⁾, den W. Lindenbein inzwischen als neue Species erkannt und *Streptomyces felleus* genannt hat²⁾, wurde kürzlich das bitter schmeckende Antibiotium Pikromycin isoliert³⁾. Seine Analysenzahlen passen auf die Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{O}_7\text{N}$, schließen aber eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel nicht aus. Im folgenden berichten wir über die ersten Versuche, einen Einblick in die Konstitution des Antibiotieums zu erhalten.

Pikromycin läßt sich in Methanol konduktometrisch als einsäurige Base titrieren. Beim Umsatz mit Salpetriger Säure nach Van Slyke entsteht auch bei längerer Reaktionsdauer kein Stickstoff. Die Werte der Methylimid-Bestimmung nach Zeisel liegen etwas höher als für eine *N*-Methylgruppe berechnet. Die Vermutung, daß demnach das Stickstoffatom des Antibiotieums tertiär gebunden ist, hat sich durch Alkaliabbau bestätigen lassen. Beim Erhitzen des Pikromycins in 2*n*Natronlauge erhielten wir nämlich in einer 80% überschreitenden Ausbeute Dimethylamin, das als Pikrat, Pikrolonat und Flavianat identifiziert wurde. In der Eigenschaft, beim Alkaliabbau Dimethylamin zu liefern, stimmt unser Antibiotium mit Aureomycin und Terramycin³⁾ überein, desgleichen mit Proactinomycin⁴⁾, dem es in manchen Eigenschaften sehr ähnlich ist.

⁵⁾ Die Analysen wurden von Frln. Dr. L. Loewe ausgeführt.

* I. Mittel.: H. Brockmann u. W. Henkel, B. 84, 284 [1951].

** VIII. Mittel.: H. Brockmann u. G. Schmidt-Kastner, Naturwiss. 38, 479 [1951]. ¹⁾ Von W. Lindenbein u. I. Olfermann in unserem Institut aus Erde isoliert.

²⁾ W. Lindenbein, Arch. Mikrobiol., im Druck.

³⁾ R. Kuhn u. K. Dury, B. 84, 563 [1951].

⁴⁾ R. Q. Marston, Brit. Journ. Experm. Pathol. 1950, 398.