

Zur Identifizierung wurde sie in alkohol. Lösung in das Acetamidin-Pikrat vom Schmp. 249° übergeführt, das beim Mischschmelzpunkt mit einem aus Acetamidin-hydrochlorid dargestellten Vergleichsprodukt keine Erniedrigung zeigte.

Die fraktionierte Destillation des Destillates ergab Acetonitril und Formamid. Letztere Fraktion zeigte einen starken Geruch nach Trimethyl-triazin, das aber nicht isoliert werden konnte. Aus ihr kristallisierte nach einigen Tagen ein weiterer wasserlöslicher Stoff, das Acetamidin-formiat. Schmp. (nach Umlösen aus Alkohol-Äther) 206°.

$C_3H_8O_2N_2$ (104.1) Ber. C 34.61 H 7.75 N 26.91 Gef. C 34.09 H 7.36 N 27.04

290. Wilhelm Mathes und Walter Sauermilch: Notiz über Pyridin-aldehyd-(2)-carbonsäure-(6)

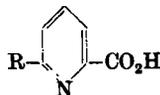
[Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. F. Raschig G.m.b.H.,
Ludwigshafen a. Rhein]

(Eingegangen am 7. Oktober 1954)

Darstellung und Eigenschaften der Pyridin-aldehyd-(2)-carbonsäure-(6) und einer Molekülverbindung dieser Säure werden beschrieben.

Bei der katalytischen Oxydation von 2.6-Lutidin mit Luft darf neben den von uns schon beschriebenen Reaktionsprodukten, 6-Methyl-pyridin-aldehyd-(2) und Pyridin-dialdehyd-(2.6), auch die Bildung der Pyridin-aldehyd-(2)-carbonsäure-(6) (I) vermutet werden. Wenn uns bisher die Isolierung von I aus diesem Reaktionsgemisch noch nicht gelungen ist, so mag dies auf die Neigung der Aldehydsäure I zurückzuführen sein, in der Hitze unter Decarboxylierung in Pyridin-aldehyd-(2) überzugehen.

Um die Eigenschaften der gesuchten Verbindung kennenzulernen, waren wir auf den Umweg der Oxydation von 6-Methyl-picolinsäure (II) mit Selen-dioxyd angewiesen. Diese Reaktion führte allerdings nicht zu der freien Aldehydsäure I, sondern zu einer Molekülverbindung von je ein Mol. I und II, einer farblosen Verbindung vom Schmp. 150°. Das folgt sowohl aus den Verbrennungsdaten wie auch aus quantitativ erfaßbaren Reaktionen: Titrimetrisch waren 2 Carboxygruppen nachweisbar; bei thermischer Zersetzung entstand neben α -Picolin Pyridin-aldehyd-(2); ammoniakalische Silbernitratlösung wurde reduziert, mit Kaliumcyanidlösung wurde Pyridoinbildung ausgelöst.



I: R = -CHO

II: R = -CH₃

Die Aldehydsäure I selbst konnte dargestellt werden durch Verseifung ihres Methylsters, den wir in einer früheren Mitteilung¹⁾ beschrieben haben. Die Aldehydsäure bildet farblose Kristalle vom Schmp. 163.5°, die sich an der Luft allmählich grün verfärben.

¹⁾ W. Mathes, W. Sauermilch u. T. Klein, Chem. Ber. 86, 587 [1953].

Eine gleichartige Verfärbung ist auch fast immer an noch nicht genügend gereinigtem Pyridin-dialdehyd-(2.6) zu beobachten, der durch Oxydation von Lutidin in der Gasphase erhalten wird. Wir betrachten diese Beobachtung als einen Hinweis dafür, daß den Dialdehyd die auch bei der Oxydation des Lutidins in der Gasphase vermutlich gebildete Aldehydsäure mindestens spurenweise begleitet.

Nachdem wir die Aldehydsäure in Händen hatten, konnten wir aus ihr die vorstehend erwähnte Molekülverbindung bilden und dadurch deren analytisch ermittelte Zusammensetzung bestätigen.

Beschreibung der Versuche

Molekülverbindung aus Pyridin-aldehyd-(2)-carbonsäure-(6) und 6-Methyl-picolinsäure: 40 g II wurden in 180 ccm Eisessig, dem 8 ccm Acetanhydrid beigefügt waren, aufgelöst, unter Rühren zum Sieden gebracht und mit insgesamt 32 g Selendioxyd in kleinen Portionen versetzt. Nach dem Eintragen des Selendioxyds wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. im Sieden gehalten. Bei der Reaktion schied sich das Selen als schwarze sandige Masse ab. Die Reaktionslösung wurde heiß vom Selen abfiltriert (12.9 g Selen) und i. Vak. stark eingengt. Als Rückstand verblieb eine gelbe zähe Masse, die über Nacht zu einem Kristallbrei erstarrte, der mit Aceton ausgewaschen wurde. Der danach verbliebene Rückstand war eine graue kristall. Masse (41.05 g), die zwischen 111–135° schmolz. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol und Reinigen mit Kohle erhielt man etwa 5 g farblose Kristalle der Molekülverbindung vom Schmp. 150°.

$C_{14}H_{13}O_5N_2$ (306.1) Ber. C 58.33 H 4.20 N 9.72 Gef. C 58.36 H 4.53 N 9.87

Titration der Verbindung mit n_{10} NaOH gegen Bromthymolblau ergab die Bestätigung für 2 Carboxygruppen:

0.2881 g Subst.: Verbrauch an n_{10} NaOH ber. 18.8 ccm; gef. 19.2 ccm.

Die Verbindung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung. Beim trockenen Erhitzen schäumt die Schmelze unter Kohlendioxyd-Entwicklung und Bildung eines flüssigen Kondensats, in dem α -Picolin und Pyridin-aldehyd-(2) nachgewiesen wurden.

Oxim von I aus der Molekülverbindung: 0.612 g der Molekülverbindung, gelöst in wenig warmem Wasser, wurden mit 0.139 g Hydroxylamin-hydrochlorid versetzt und die warme Lösung über Kohle filtriert. Es fielen farblose Nadeln aus, die aus Wasser umkristallisiert wurden. Schmp. 220° (Zers.). Es handelt sich um das Oxim der Aldehydsäure.

$C_7H_9O_2N_2$ (166.1) Ber. C 50.60 H 3.64 N 16.86 Gef. C 50.12 H 3.98 N 16.44

Nach Absaugen der Kristalle des obigen Oxims ließ sich aus der eingengten wäbr. Mutterlauge, die auf p_H 3.8 mit Natriumcarbonatlösung eingestellt war, durch Ausziehen mit Toluol eine kleine Menge 6-Methyl-picolinsäure isolieren, die durch den Schmp. und Misch-Schmp. von 95–96° identifiziert wurde.

Pyridin-aldehyd-(2)-carbonsäure-(6) (I) durch Verseifung des Methyl-esters: Ein Gemisch von 6 g Methylester von I, 140 ccm dest. Wasser und 4 ccm 5*N* HCl wurde im Einschlußrohr 16 Stdn. auf 100° und danach 5 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 150° erhitzt. In der erhaltenen Lösung neutralisierte man die angewendete Menge Salzsäure mit 4 ccm 5*N* NaOH. Nach ausreichendem Durchschütteln filtrierte man von 0.25 g braunen Kristallen ab (Pyridoin aus dem Aldehydester), klärte mit Kohle und dampfte die wäbr. Lösung i. Vak. zur Trockene: 3.25 g gelbliche Kristalle vom Schmp. 163–166°. Aus Benzol (mit Kohlebehandlung) umkristallisiert, erhielt man 1.65 g Aldehydsäure vom Schmp. 165° als farblose Nadeln.

$C_7H_9O_3N$ (151.1) Ber. C 55.63 H 3.34 N 9.27 Gef. C 55.54 H 3.29 N 9.21

6,6'-Dicarboxy- α -pyridoin: Sowohl aus I wie auch aus der Molekülverbindung von I und II erhielt man durch Einwirkung einer Spur Kaliumcyanid in wäbr. Lösung das gut kristallisierende 6,6'-Dicarboxy- α -pyridoin in rötlichbraunen Kristallen, die sich oberhalb von 250° zersetzten, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen.

$C_{14}H_{10}O_6N_2$ (302.2) Ber. C 55.63 H 3.34 N 9.27 Gef. C 55.31 H 3.64 N 9.10