

essig in goldglänzenden Prismen vom Schmp. 220° (Zers.). Ausb. 2.5 g. Er löst sich in Alkalien mit tiefvioletter Farbe: 5.7-Dinitro-6-hydroxy-4-methyl-cumarin (I).

$C_{10}H_6O_7N_2$ (266.2) Ber. C 45.22 H 2.26 N 10.53 Gef. C 45.36 H 2.34 N 10.30

Der Abdampfrückstand der Äthanolextrakte, 3 g eines gelben Stoffes, kristallisierte aus Eisessig in blaßgelb glänzenden Tafeln vom Schmp. 210° (Zers.): 5-Nitro-6-hydroxy-4-methyl-cumarin.

$C_{10}H_7O_6N$ (221.2) Ber. C 54.30 H 3.17 N 6.33 Gef. C 54.46 H 3.32 N 6.38

Nitrierung von 6-Methoxy-4-methyl-cumarin: Das aus 5 g 6-Methoxy-4-methyl-cumarin bei 0–5° wie vorher erhaltene Nitrierungsprodukt lieferte bei wiederholter fraktionierter Kristallisation aus Äthanol 0.4 g lange, blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 180°. Daneben blieben 3 g blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 147°, die nicht weiter getrennt werden konnten*).

Der Stoff vom Schmp. 180° wurde als 5-Nitro-6-methoxy-4-methyl-cumarin identifiziert, denn er gab mit einer authent. Probe, die durch Methylierung von 5-Nitro-6-hydroxy-4-methyl-cumarin bereitet wurde, keine Schmp.-Erniedrigung.

$C_{11}H_9O_6N$ (235.2) Ber. C 56.16 H 3.83 Gef. C 56.56 H 3.86

Die weitere Nitrierung des 5-Nitro-6-methoxy-4-methyl-cumarins mit 1 Mol. Salpetersäure führte zu 5.7-Dinitro-6-methoxy-4-methyl-cumarin vom Schmp. 180°, das keine Schmp.-Erniedrigung mit Produkten gab, die durch direkte Nitrierung des 6-Methoxy-4-methyl-cumarins mit 2 Moll. Salpetersäure oder durch Nitrierung des untrennbaren Gemisches vom Schmp. 147° gewonnen worden waren.

$C_{11}H_8O_7N_2$ (280.2) Ber. C 47.14 H 2.86 Gef. C 47.34 H 2.90

Ersetzte man bei der Nitrierung die Schwefelsäure durch Eisessig, so trat bei 5–10° keine Reaktion ein, bei 25–30°, 55–60° und 95–100° wurden die gleichen Produkte erhalten wie bei 0–5° mit Schwefelsäure.

Entmethylierung: Durch 3stdg. Erhitzen mit $AlCl_3$ gingen die Nitro-methoxy-cumarine in die entsprechenden Nitro-hydroxy-cumarine über, die mit authent. Proben keine Schmp.-Depressionen gaben.

312. Georg Oláh und Stefan Kuhn: Notiz über die N-Formylierung von Aminen mit Formylfluorid

[Aus dem Chemischen Zentralforschungsinstitut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest]

(Eingegangen am 12. Juni 1956)

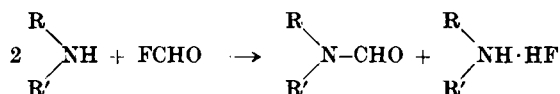
Die vor kurzem¹⁾ beschriebene Anwendung des Formylfluorids zur Darstellung von *O*- und *C*-Formylverbindungen wurde auch auf die Darstellung von *N*-Formylverbindungen ausgedehnt. Das nun relativ einfach und mit guter Ausbeute zugängliche Formylfluorid²⁾, das A. N. Nesmejanow und E. J. Kahn³⁾ zuerst dargestellt und mit α -Naphthylamin im Bombenrohr zum Formyl- α -naphthylamin umgesetzt haben, erwies sich als allgemein anwendbares Mittel zur *N*-Formylierung primärer und sekundärer Amine. Die Reaktion verläuft mit ausgezeichneten Ausbeuten nach folgender Gleichung:

*) Der Schmelzpunkt eines Gemisches aus gleichen Mengen von Mono- und Dinitro-methoxyderivat wurde ebenfalls bei 147° gefunden; in dem oben erhaltenen Produkt liegt daher ein eutektisches Gemisch vor.

¹⁾ G. Oláh u. S. Kuhn, Chem. Ber. 89, 866 [1956].

²⁾ G. Oláh, S. Kuhn u. S. Beke, Chem. Ber. 89, 862 [1956].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 370 [1934].



Zum Binden der Säure dient der Überschuß des angewandten Amins.

Übersicht über die dargestellten *N*-Formylamine

Formyl-	Sdp.	Schmp.	N%		Ausbeute %
			ber.	gef.	
-äthylamin	196–198°		19.17	19.13	89
-diäthylamin	176–178°		13.86	13.87	84
-anilin		46–47°	11.57	11.21	81
-äthylanilin	120°/10 Torr		9.39	9.42	92
-diphenylamin		71–72°	7.10	7.10	94
-piperidin	220–222°		12.61	12.65	90

Alle Verbindungen sind durch andere Verfahren aus der Literatur bekannt.

Arbeitsvorschrift: Man löst 0.2 Mol des entsprechenden Amins in 30 ccm absol. Äther und führt in die äther. Lösung unter kräftigem Rühren und Eis-Kochsalz-Kühlung 5.75 g (0.12 Mol) Formylfluorid ein. Dabei scheidet sich schon ein Teil des entstehenden Amin-hydrofluorids aus. Wenn das Reaktionsgemisch sich auf Zimmertemperatur erwärmt hat, wird das Salz abfiltriert und das Filtrat nach Abtreiben des Äthers in üblicher Weise durch Destillation oder Umkristallisieren aufgearbeitet.

Ein Teil des bei der Reaktion entstandenen Amin-hydrofluorids bleibt in Lösung und scheidet sich erst beim Abdestillieren der äther. Reaktionslösung ab.

313. Muvaffak Seyhan und W. Conard Fernelius: Notiz über die Oxydation von 2.7-Dimethyl-chinolin mit Selendioxyd

[Aus dem Department of Chemistry, Pennsylvania State University, University Park, Pa., USA]

(Eingegangen am 18. Juni 1956)

Dimethyl-chinoline, welche eine Methylgruppe in 2-Stellung zum Ringstickstoff tragen, werden bei der Oxydation mit Selendioxyd nur an der dem Stickstoff benachbarten Methylgruppe angegriffen, während die zweite Methylgruppe unverändert zurückbleibt. So wurde aus 2.3-Dimethyl-chinolin der 3-Methyl-chinolin-aldehyd-(2)¹⁾, aus 2.6-Dimethyl-chinolin der 6-Methyl-chinolin-aldehyd-(2) erhalten²⁾. Eine Ausnahme bildet das 2.4-Dimethyl-chinolin, das bei der Oxydation mit Selendioxyd, neben 4-Methyl-chinolin-aldehyd-(2) und 4-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2), auch Chinolin-dialdehyd-(2.4) liefert³⁾.

Im Rahmen einer größeren Untersuchung über Formazytkomplexe war es nötig, den 7-Methyl-chinolin-aldehyd-(2) darzustellen. Als Ausgangsstoff wurde das 2.7-Dimethyl-chinolin herangezogen, das sich mit Selendioxyd in

¹⁾ M. Seyhan, Chem. Ber. 85, 425 [1952].

²⁾ C. A. Buehler u. S. P. Edwards, J. Amer. chem. Soc. 74, 978 [1952].

³⁾ M. Seyhan, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Ser. A 16, 251 [1951].