



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].

siedendem Dioxan in einen mit Wasserdampf flüchtigen Monoaldehyd überführen ließ. Die Stellung der Aldehydgruppe ist nicht nachgewiesen, doch ist anzunehmen, daß 7-Methyl-chinolin-aldehyd-(2) vorlag⁴⁾. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde die 7-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2) gewonnen.

Die Autoren danken der Atomenergie-Kommission der Vereinigten Staaten für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit durch den Vertrag AT(30-1)-907.

Beschreibung der Versuche

7-Methyl-chinolin-aldehyd-(2): 3 g frisch dargestelltes, unsublimiertes Selendioxyd werden in 25 ccm Dioxan, welches 4% Wasser enthält, in der Wärme gelöst. In diese Lösung werden unter gutem Umschütteln 1.7 g 2.7-Dimethyl-chinolin vom Sdp.₇₆₀ 162° eingetragen, wobei eine Trübung eintritt. Die Mischung wird dann 2½ Stdn. unter Rückfluß gekocht, das abgeschiedene Selen abfiltriert und die dunkelrote Lösung mit Wasserdampf destilliert, wobei zunächst das Dioxan, dann eine trübe Flüssigkeit übergeht. Aus dieser scheidet sich über Nacht der Aldehyd in farblosen Kristallen aus. Schmp. 69–70°. Ausb. 600 mg (32.4% d.Th.).

$C_{11}H_9ON$ (171.2) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18 Gef. C 77.32 H 5.13 N 8.19

Phenylhydrazon: Gelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 202–203°.

$C_{17}H_{16}N_3$ (261.3) Ber. N 16.08 Gef. N 16.27

4-Nitro-phenylhydrazon: Dunkelgelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 231–232°.

$C_{17}H_{14}O_2N_4$ (306.3) Ber. N 18.29 Gef. N 18.40

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangerote Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 269–270° (Zers.).

$C_{17}H_{13}O_4N_5$ (351.3) Ber. N 19.94 Gef. N 20.13

7-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2): Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Kolbeninhalt wird mit Äther ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht mit Tierkohle entfärbt und eingeeengt. Die beim Erkalten abgeschiedene Säure bildet aus Alkohol farblose feine Nadeln vom Schmp. 141°. Ausb. 290 mg (14.3% d.Th.).

$C_{11}H_9O_2N$ (187.2) Ber. C 70.57 H 4.85 Gef. C 70.72 H 4.98⁵⁾

⁴⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), vierte Auflage, Thieme-Verlag, Stuttgart 1954, S. 147.

⁵⁾ Die Mikroanalysen wurden in Galbraith microanalytical laboratories, Knoxville, Tenn. USA, ausgeführt.