

*Einwirkung von Diazomethan auf IX:* 3 g (0.0164 Mol) der *Verbindung IX* werden in 50 ccm Äther suspendiert und mit einer äther. Lösung von *Diazomethan* (aus 5 g *N*-Nitroso-*N*-methyl-harnstoff, 10 ccm 50-proz. Kalilauge und 100 ccm Äther) versetzt. Nach 16 Stdn. wird der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 2.9 g (89% d. Th.); Schmp. 109°. Da auch mit *VIII* keine Schmp.-Depression auftritt, muß es sich um *VIII* handeln.

*N-Methyl-4-methoxy-pyridon-(2) (X):* 0.65 g der *Verbindung IX* werden in einem Mörser innig mit 1 g Kupferpulver gemischt und in ein etwa 30 cm langes, einseitig geschlossenes Glasrohr von 6 mm Durchmesser gefüllt. An der Wand hängengebliebene Teilchen werden mit einem kleinen Pfropfen aus Asbestfasern zur Hauptmenge gedrückt. Dann erhitzt man das Gemisch fächelnd mit entleuchteter Flamme. Neben geringen Mengen weißer Nebel destilliert eine farblose Flüssigkeit, die sich im oberen Teil des Rohres kondensiert und nach kurzer Zeit kristallin erstarrt. Diesen Rohrteil schneidet man ab und kristallisiert aus Ligroin (Sdp.: 80–110°) um. Ausb. 0.32 g (65% d. Th.). Zur Sicherstellung der Konstitution wurde das Pikrat und das Pikronolat der *Verbindung* hergestellt. Pikrat: Schmp. 155°, Pikronolat: Schmp. 126° (Zers.). Die Schmelzpunkte stimmen mit den von E. SPÄTH und E. TSCHELNIK<sup>1)</sup> angegebenen überein.

WILHELM MATHES und WALTER SAUERMILCH

## ÜBER EINIGE SUBSTITUIERTE ALDEHYDE DER CHINOLIN- UND PYRIDINREIHE

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. F. Raschig GmbH.,  
Ludwigshafen a. Rhein

(Eingegangen am 28. Februar 1957)

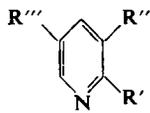
Eigenschaften und Daten einiger substituierter Chinolin- und Pyridinaldehyde  
werden mitgeteilt.

Im Rahmen unserer Versuche über die Oxydation von Methylheterocyclen hatten wir vor längerer Zeit u. a. aus 2.7-Dimethyl-chinolin durch Gasphasenoxydation mit Luft den 7-Methyl-chinolin-aldehyd-(2) als farblose Kristalle vom Schmp. 87–88° erhalten. Diesen Aldehyd beschrieben kürzlich M. SEYHAN und W. C. FERNELIUS<sup>1)</sup> mit dem Vorbehalt, daß bei ihrer durch Selendioxydoxydation gewonnenen Verbindung (vom Schmp. 69–70°) „die Stellung der Aldehydgruppe nicht nachgewiesen“ sei. Bei unseren Versuchen ist dieser Nachweis in der Weise erbracht worden, daß wir die aus dem Aldehyd mit Hydroperoxyd erhaltene 7-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2) zum 7-Methyl-chinolin decarboxylierten. Die Base wurde als Pikrat vom Schmp. 234–235° identifiziert. Weitere Oxydationsversuche dieses Programms – teils Gasphasenoxydationen teils Selendioxydoxydationen – führten zu folgenden substituierten Chinolin-aldehyden-(2):

	Schmp.°		Schmp.°
6-Methoxy-chinolin-aldehyd-(2)	105	7-Chlor-chinolin-aldehyd-(2)	159
8-Methoxy-chinolin-aldehyd-(2)	103	8-Chlor-chinolin-aldehyd-(2)	146
6-Chlor-chinolin-aldehyd-(2)	140	6-Brom-chinolin-aldehyd-(2)	164

<sup>1)</sup> Chem. Ber. **89**, 2212 [1956].

Von der Reihe monomethylsubstituierter Pyridin-aldehyde haben wir früher den 6-Methyl-pyridin-aldehyd-(2)<sup>2)</sup> und den 4-Methyl-pyridin-aldehyd-(2)<sup>3)</sup> beschrieben.

	R'	R''	R'''
I	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
II	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
III	CHO	CH <sub>3</sub>	H
IV	CHO	H	CH <sub>3</sub>
V	CHO	OH	H

Da neuerdings die Lutidine I und II im Handel erhältlich sind, konnte diese Reihe durch die Darstellung der bisher noch fehlenden Aldehyde III und IV vervollständigt werden. Eine besondere Beschreibung der Versuche erübrigt sich im Hinblick auf die früher ausführlich erläuterte Arbeitsmethodik<sup>2)</sup>, die auch im vorliegenden Falle unverändert beibehalten wurde.

Die Pyridin-aldehyde III und IV gehen wie die unsubstituierten Pyridin-aldehyde am Licht unter Sauerstoffaufnahme in die Carbonsäuren über. Im Dunkeln ist keine Oxydation feststellbar. Die Daten der Verbindungen sind der Aufstellung im Versuchsteil zu entnehmen.

Es ist darauf hinzuweisen, daß S. GINSBURG und I. B. WILSON<sup>4)</sup> in neuester Zeit den Aldehyd III in einer fünfstufigen Reaktionsfolge in geringer Menge ebenfalls aus dem Lutidin I erhalten haben; es fehlen jedoch Angaben über Schmelzpunkt und Analysen. Wir haben diesen Aldehyd mit dem Schmp. 8° und eine Anzahl Derivate kürzlich bereits erwähnt<sup>5)</sup>.

Schließlich haben wir durch Gasphasenoxydation von 2-Methyl-3-hydroxy-pyridin den 3-Hydroxy-pyridin-aldehyd-(2) (V) darstellen können, dessen Oxim vom Schmp. 170° kürzlich R. KUHN und H. R. HENSEL<sup>6)</sup> auf anderem Wege gefunden haben. Der Aldehyd hat als Isosteres des Salicylaldehyds einen ähnlichen Geruch.

Durch Oxydation mit Hydroperoxyd ging der Aldehyd V in die 3-Hydroxy-pyridin-carbonsäure-(2) vom Schmp. 218—220° über, die H. G. BRAY, F. C. NEALE und W. V. THORPE<sup>7)</sup> beschrieben haben.

Auch den Aldehyd V haben neuerdings S. GINSBURG und I. B. WILSON<sup>4)</sup> in einer vielstufigen Reaktionsfolge spurenweise erhalten und mit einer Siedepunktsangabe, aber ohne Analysendaten veröffentlicht, ohne auf dessen bereits von R. KUHN und H. R. HENSEL beschriebenes Oxim hinzuweisen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die durch Gasphasenoxydation dargestellten Chinolin-aldehyde-(2) wurden in der früher beschriebenen<sup>2)</sup> Versuchsanordnung- und -ausführung gewonnen, weshalb sich eine nochmalige Schilderung erübrigt. Auch die Umsetzung mit Selendioxyd erfolgte in bekannter Weise. Wir können uns daher auf die Mitteilung der wesentlichen Befunde beschränken.

2) W. MATHES, W. SAUERMILCH und TH. KLEIN, Chem. Ber. **84**, 452 [1951].

3) W. MATHES und W. SAUERMILCH, Chem. Ber. **88**, 1276 [1955].

4) J. Amer. chem. Soc. **79**, 481 [1957].

5) W. MATHES und W. SAUERMILCH, Chemiker-Ztg. **80**, 475 [1956].

6) Chem. Ber. **86**, 1333 [1953].

7) Biochem. J. **46**, 506 [1950]; C. **1952**, 2037.

*7-Methyl-chinolin-aldehyd-(2)*: Farblose Kristalle, Schmp. 87–88°, umkristallisiert aus Leichtbenzin, wenig löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Methanol und Chloroform.

$C_{11}H_9ON$  (171.2) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18 Gef. C 77.01 H 5.31 N 8.37

Pikrat: Gelbe Nadeln (Methanol), Schmp. 124–125°.

*7-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2)*: 0.5 g des Aldehyds wurden mit 5 ccm 6-proz. Hydroperoxyd erwärmt und die Lösung auf dem Wasserbad eingedunstet. Man erhielt gelbe Nadeln, die mehrmals unter Kohlebehandlung aus Wasser umkristallisiert wurden. Die so gewonnenen noch schwach gelblichen Kristalle erwiesen sich als hydratisierte *7-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2)*, die nach sorgfältiger Trocknung in der Pistole den Schmp. 157° (Zers.) hatten, während sie nach bloßer Trocknung an der Luft bei 142–143° schmolzen (Lit.<sup>1)</sup>: 141°).

$C_{11}H_9O_2N$  (187.2) Ber. C 70.58 H 4.85 N 7.48 Gef. C 70.35 H 5.08 N 7.47

Ca. 0.1 g der Carbonsäure wurde mit etwas Calciumoxyd gemischt und über freier Flamme im offenen Röhrchen decarboxyliert. Das dabei erhaltene basische Kondensat lieferte in Methanol mit methanol. Pikrinsäure das Pikrat des *7-Methyl-chinolins* vom Schmp. 235° (Lit.<sup>8)</sup>: 237°).

*6-Methoxy-chinolin-aldehyd-(2)*: Aus *6-Methoxy-chinaldin* durch Selendioxydoxydation in siedendem Toluol. Aus Benzin mehrmals umkristallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 105°.

$C_{11}H_9O_2N$  (187.2) Ber. C 70.58 H 4.85 N 7.48 Gef. C 70.61 H 5.00 N 7.46

*8-Methoxy-chinolin-aldehyd-(2)*: Analog vorstehender Verbindung durch Selendioxydoxydation von *8-Methoxy-chinaldin* in siedendem Toluol. Aus Benzin umkristallisiert, farblose Nadeln, Schmp. 103°.

$C_{11}H_9O_2N$  (187.2) Ber. C 70.58 H 4.85 N 7.48 Gef. C 70.38 H 4.85 N 7.58

*6-Chlor-chinolin-aldehyd-(2)*: Aus *6-Chlor-chinaldin* durch Gasphasenoxydation mit Luft. Aus Benzin farblose Kristalle, Schmp. 140°.

$C_{10}H_6ONCl$  (191.6) Ber. C 62.70 H 3.14 N 7.31 Gef. C 62.53 H 3.27 N 7.42

Hierbei als Nebenprodukt eine geringe Menge farbloser glänzender Kristalle vom Schmp. 234–237° (als in heißem Benzin unlöslicher Rückstand), deren Elementaranalysenwerte auf *6-Chlor-chinolon-(2)* hindeuten:

$C_9H_6ONCl$  (179.6) Ber. C 60.18 H 3.37 N 7.79 Gef. C 60.31 H 3.34 N 7.34

*7-Chlor-chinolin-aldehyd-(2)*: Aus *7-Chlor-chinaldin* durch Gasphasenoxydation mit Luft. Farblose Kristalle (Benzin), Schmp. 159°.

$C_{10}H_6ONCl$  (191.6) Ber. C 62.70 H 3.14 N 7.31 Gef. C 62.58 H 3.26 N 7.07

*8-Chlor-chinolin-aldehyd-(2)*: Durch Oxydation von *8-Chlor-chinaldin* mit Selendioxyd in siedendem Toluol. Farblose Nadeln (aus Benzin), Schmp. 146°.

$C_{10}H_6ONCl$  (191.6) Ber. C 62.70 H 3.14 N 7.31 Gef. C 62.19 H 3.29 N 7.14

*6-Brom-chinolin-aldehyd-(2)*: Diese Verbindung wurde aus *6-Brom-chinaldin* sowohl durch Selendioxyd- wie auch durch Gasphasenoxydation gewonnen. Farblose Nadeln (aus Benzin), Schmp. 164°.

$C_{10}H_6ONBr$  (236.1) Ber. C 50.87 H 2.56 N 5.93 Gef. C 51.53 H 2.71 N 5.59

*3-Methyl-pyridin-aldehyd-(2) (III)*: Farblose Flüssigkeit (Sdp.<sub>0.2</sub> 52–54°) von stechendem Geruch, die bei 8° kristallin erstarrt. Die Verbindung ist in Alkohol, Äther und Chloroform und Pyridinbasen leicht löslich, wenig löslich in Wasser.

$C_7H_7ON$  (121.1) Ber. C 69.40 H 5.83 N 11.56 Gef. C 69.36 H 6.25 N 11.51

<sup>8)</sup> Beilsteins Handbuch d. orgen. Chemie, Bd. XX, S. 401.

*5-Methyl-pyridin-aldehyd-(2) (IV)*: Farblose Kristalle vom Schmp. 41.5°, Sdp.<sub>0.7</sub> 70–72°. Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften sehr ähnlich denen von III.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ON (121.1) Ber. C 69.40 H 5.83 N 11.56 Gef. C 69.66 H 6.09 N 11.40

Derivate von III und IV (Schmelzpunkte)

	III	IV		III	IV
Pyridoin	107°	126°	Thiosemicarbazon	209°	220.5°
Pyridil	105°	—	Phenylhydrazon	160°	160°
Carbonsäure	118°	124.5°	Tetrahydroimidazol	161.5°	152.5°
Oxim	151°	158.5°	Cyanhydrin	—	66°
Semicarbazon	197°	208.5°			

*3-Hydroxy-pyridin-aldehyd-(2) (V)*: Das Ausgangsmaterial, *2-Methyl-3-hydroxy-pyridin*, wurde aus 2-Acetyl-furan und Ammoniak nach H. RAPOPORT und E. J. VOLSCHECK<sup>9)</sup> dargestellt. Über 15 ccm Oxydationskatalysator<sup>2)</sup> leitete man bei 380° pro Stde. die Dämpfe von 2.5 g *2-Methyl-3-hydroxy-pyridin* und von 100 ccm Wasser sowie 20 l Luft. Dem im Kühler abgeschiedenen tiefblauen Kondensat entzog man den Aldehyd mittels Chloroforms. Dessen dunkelgefärbter krist. Rückstand lieferte aus Benzin blaßgelbe Kristalle von starkem, an Salicylaldehyd erinnerndem, aber stechem Geruch. Der Aldehyd läßt sich auch durch Sublimation oder Destillation i. Vak. reinigen. Schmp. 83°. Die Chloroformlösung des Aldehyds verursacht auf der Haut tiefgrüne, nicht entfernbare Flecke, die aber erst nach einigen Std. hervortreten; offenbar reagiert der Aldehyd dabei mit dem Zelleiweiß. Aus 10 g Ausgangsmaterial erhielt man 3 g Rohaldehyd, entspr. 26.5% Ausbeute.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N (123.1) Ber. C 58.53 H 4.09 N 11.38 Gef. C 58.31 H 4.09 N 11.50

Das Oxim des *3-Hydroxy-pyridin-aldehyds-(2)* wurde in üblicher Weise hergestellt und kristallisierte in nahezu farblosen Nadeln vom Schmp. 171° (Lit.<sup>6)</sup>: 170°). Die wäßrige Lösung des Oxims zeigt auch in starker Verdünnung intensiv blaue Fluorescenz.

*3-Hydroxy-pyridin-carbonsäure-(2)*: Ca. 0.1 g des *Hydroxy-aldehyds V* wurde mit 3 ccm 10-proz. Hydroperoxyd auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Es bildete sich *3-Hydroxy-pyridin-carbonsäure-(2)* in farblosen Kristallen vom Schmp. 216–218° (Lit.<sup>7)</sup>: 218–220°).

## WILHELM TREIBS

### Über bi- und polycyclische Azulene, XXVIII<sup>1)</sup>

#### OXYDATIONSREAKTIONEN AN AZULENEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 5. März 1957)

Guajazulen gibt a) mit Selendioxyd in Aceton Diguajazulenyl-äther und Guajazulen-aldehyd-(1), b) mit Permanganat in Aceton Dihydroxy-guajazulen und c) bei der Autoxydation den gleichen Diguajazulenyl-äther wie bei a). Vergleichsweise wurde das 3-Benzoyl-guajazulen nach Friedel-Crafts aus Guajazulen dargestellt.

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. **78**, 2451 [1956].

<sup>1)</sup> XXVII. Mitteil.: W. TREIBS und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **603**, 145 [1957].