

fast farblose Nadeln vom Schmp. 256°, die sich aus verd. Natriumcarbonatlösung mit verd. Salzsäure ausfällen lassen.

$C_9H_7N_3OS$ (205.2) Ber. C 52.67 H 3.44 Gef. C 52.30, 52.90 H 3.51, 3.82

2-Aryl-benzimidazole (XVIII) und -benzthiazole (XIVa) aus Aryl-N-[p-dimethylamino-phenyl]-nitronen (XVII)

Methode a): Man erhitzt XVII mit 1.2–1.5 mMol *o*-Phenylendiamin bzw. *o*-Aminothiophenol in Eisessig.

Methode b): Man bereitet das Nitron aus je 1 mMol *Benzyl-pyridiniumsalz* und *p-Nitroso-dimethylanilin* in 50-proz. Äthanol in Gegenwart von 1 ccm *n* NaOH (1 mMol) bei 0°, beläßt 1 Stde. bei dieser Temperatur und erhitzt dann mit dem in 10 ccm Eisessig gelösten *o*-substituierten *Arylamin*. Die Ausbeuten sind bei Verwendung von Nitronen etwa doppelt so groß wie, unter vergleichbaren Bedingungen, die aus Anilen³⁰⁾. — Auch ein Zusatz von 1/2 Mol. Nitroso-dimethylanilin zu dem Versuch mit Anil verbesserte die Ausbeuten nicht nennenswert. Die Ergebnisse sind in der vorstehenden Tab. zusammengestellt.

³⁰⁾ Siehe H. LEISTER, Dissertat. Univ. Gießen 1958, S. 21, Tab. 1.

ERNST SCHMITZ

Isochinolin, II¹⁾

3.4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxyd

Aus dem Institut für Organische Chemie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 24. März 1958)

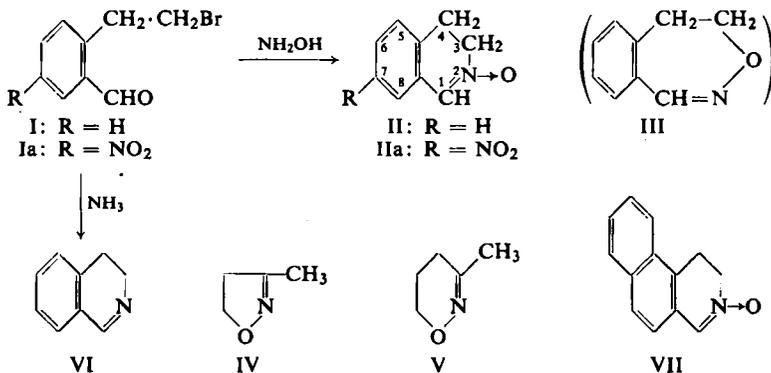
2-[β -Brom-äthyl]-benzaldehyd reagiert mit Hydroxylamin unter Ringschluß zu 3.4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxyd (II). Weitere *N*-Oxyde werden nach dem gleichen Verfahren hergestellt. II geht bei 250° in Isochinolin, beim Erhitzen mit Acetanhydrid in 2-Acetyl-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin über. Auch aus Pyryliumsalzen lassen sich mit Hydroxylamin *N*-Oxyde herstellen.

In der 1. Mitteilung¹⁾ habe ich über eine neue Synthese des 3.4-Dihydro-isochinolins (VI) berichtet, die auf der Gewinnung des 2-[β -Brom-äthyl]-benzaldehyds (I) und dessen Umsetzung mit Ammoniak beruht. Bei der Herstellung stickstoffhaltiger Derivate des Aldehyds I zeigte sich nun, daß die Bildung von VI nur ein Spezialfall einer ganzen Reihe von Ringschlußreaktionen ist²⁾. Bei dem Versuch, aus I nach üblichen Verfahren ein Oxim herzustellen, wurde eine schwach basische, sehr hygroskopische Substanz erhalten, deren Summenformel auf eine HBr-Abspaltung aus dem zunächst gebildeten Oxim schließen ließ. Offensichtlich hatte eine intramolekulare Alkylierung des Oxims stattgefunden.

¹⁾ I. Mitteil.: E. SCHMITZ, Chem. Ber. 91, 1133 [1958].

²⁾ Vgl. E. SCHMITZ, Angew. Chem. 69, 728 [1957] (Vortragsbericht).

Die Alkylierung eines Oxims kann sowohl am Sauerstoff unter Bildung eines Oxim-*O*-äthers, als auch am Stickstoff unter Bildung eines Nitrons (XII) erfolgen. Beide Reaktionen laufen häufig nebeneinander ab³⁾. Die *N*-Äther aromatischer Aldoxime sind zum Unterschied von den *O*-Äthern zur Salzbildung befähigt³⁾.



Intramolekulare Alkylierung von Oximen ergibt dann bevorzugt den *O*-Äther, wenn ein fünf- oder sechsgliedriger Ring geschlossen wird, wofür zahlreiche Beispiele bekannt sind⁴⁾.

Beispielsweise schließt Methyl- $[\beta\text{-chlor-äthyl}]$ -keton mit Hydroxylamin einen Fünfring zum 3-Methyl- Δ^2 -isoxazolin (IV)⁵⁾, beim Erhitzen von Pentanol-(5)-on-(2)-oxim bildet sich das Dihydro-oxazinderivat V⁶⁾.

In dem hier beobachteten Falle müßte entweder durch *O*-Alkylierung ein Siebenring (III) entstanden sein, oder durch *N*-Alkylierung das Nitron II mit einem Sechsring. Die Befähigung zur Salzbildung deutete auf die zweite Möglichkeit. Reduktionsversuche bestätigten die Struktur eines 3,4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxyds (II). Die nach Angaben von L. HORNER und H. SCHAEFER⁷⁾ mit Triphenylphosphin in siedendem Xylol durchgeführte Reduktion ergab 3,4-Dihydro-isochinolin (VI), mit Natrium und Alkohol erfolgte Reduktion zu Tetrahydro-isochinolin. Von weiteren Konstitutionsbeweisen wurde abgesehen, da inzwischen J. THESING und H. MAYER⁸⁾ eine Synthese von II aus Tetrahydro-isochinolin mitteilten. Nach dem eingangs beschriebenen Verfahren ist II leicht in größeren Mengen darstellbar. Die Ausbeute beträgt, berechnet auf β -Phenyl-äthylalkohol, fast 60% d. Th. und liegt etwa doppelt so hoch wie die von J. THESING und H. MAYER angegebene Ausbeute.

Die Herstellung substituierter 3,4-Dihydro-isochinolin-*N*-oxyde ist nach dem gleichen Verfahren ohne Schwierigkeiten möglich. 5,6-Benzo-3,4-dihydro-isochinolin-*N*-oxyd (VII) wird aus 1- $[\beta\text{-Brom-äthyl}]$ -naphthalin-aldehyd-(2)¹⁾ und Hydroxylamin in 89-proz. Ausbeute gewonnen, entsprechend das in 7-Stellung nitrierte *N*-Oxyd IIa aus 5-Nitro-2- $[\beta\text{-brom-äthyl}]$ -benzaldehyd (Ia). Bei IIa ist die Basizität so weit abgeschwächt, daß keine Salzbildung mehr möglich ist.

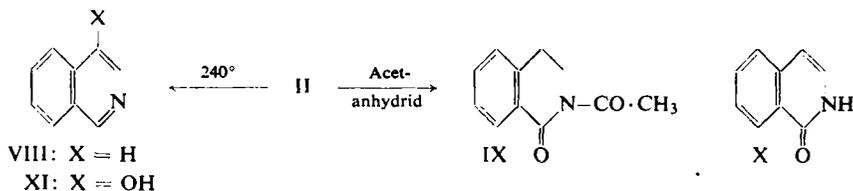
³⁾ H. GOLDSCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 2163 [1890].

⁴⁾ Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, Hauptw. Bd. XXVII, S. 12–79.

⁵⁾ l. c. ⁴⁾, S. 12. ⁶⁾ l. c. ⁴⁾, S. 13.

⁷⁾ Angew. Chem. **68**, 480 [1956]. ⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. **609**, 46 [1957].

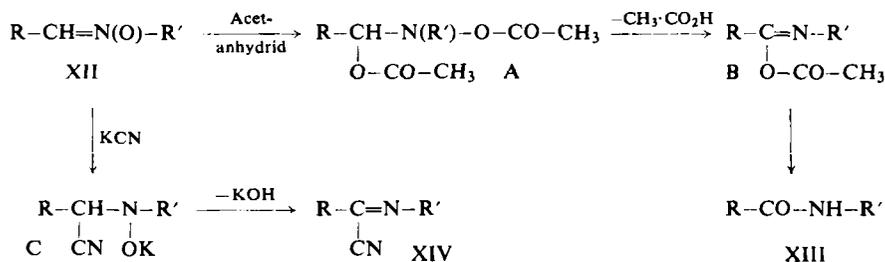
II läßt sich i. Vak. bei 190° noch praktisch unzersetzt destillieren. Bei weiterem Erhitzen erfolgt bei 240° heftige Zersetzung unter teilweiser Verharzung. Aus dem Zersetzungsrückstand können etwa 50% d. Th. an Isochinolin (VIII) isoliert werden. Daneben tritt etwas 3,4-Dihydro-isochinolin (VI) auf.



Beim Erhitzen mit Acetanhydrid geht II in ein Acetylierungsprodukt über, für das die Konstitution eines 2-Acetyl-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolins (IX) durch Vergleich mit einem authentischen Produkt⁹⁾ sichergestellt wurde.

Die Sauerstofffunktion wandert also bei der Acetylierung in die 1-Stellung, während bei der thermischen Zersetzung der *N*-Oxyd-sauerstoff den Wasserstoff an C-3 und C-4 angreift. Analog erhielten M. M. ROBISON und B. L. ROBISON¹⁰⁾ aus Isochinolin-*N*-oxyd (XVII) mit Acetanhydrid nebeneinander Isocarbostyryl (X) und 4-Hydroxy-isochinolin (XI).

Der Übergang von II in IX ist ein Fall der bekannten Umlagerung von Aldonitronen (XII) in Säureamide (XIII)¹¹⁾. Als Mechanismus der durch Acetanhydrid bewirkten Umlagerung nimmt F. KRÖHNKE¹²⁾ Anlagerung des Acetanhydrids an das Nitron (XII) zu einem acetylierten Nitronhydrat (A) an. A spaltet Essigsäure ab zu B, B gibt dann je nach den Reaktionsbedingungen und der Natur der Reste R und R' das Säureamid (XIII) oder dessen Acetylierungsprodukt (z. B. IX). Analog wird der Übergang von Aldonitronen (XII) in Anile von α -Keto-nitrilen (XIV) bei der Umsetzung mit Kaliumcyanid (BELLAVITA-Reaktion) gedeutet^{13, 12)}. Dabei lagert sich Kaliumcyanid



an XII an (C), und unter Abspaltung von Kaliumhydroxyd entsteht XIV.

Trotz der formalen Ähnlichkeit beider Reaktionen verlaufen aber die beiden Reaktionsschritte der Abspaltung (A \rightarrow B und C \rightarrow XIV) nach verschiedenen Mechanismen. In C ist der zu eliminierende Wasserstoff durch die benachbarte CN-Gruppe acidifiziert. Dieses H-Atom läßt sich in den ähnlich gebauten REISSERT-Körpern

⁹⁾ E. BAMBERGER und W. DIECKMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 1205 [1893].

¹⁰⁾ J. org. Chemistry 21, 1337 [1956]. ¹¹⁾ Literaturzusammenstellung l. c.¹²⁾

¹²⁾ Liebigs Ann. Chem. 604, 203 [1957].

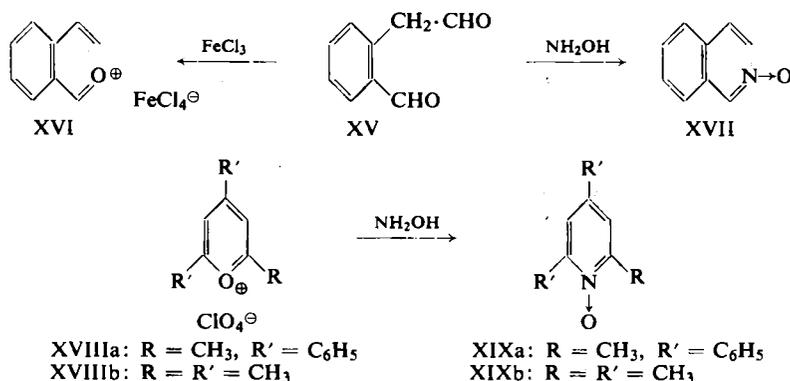
¹³⁾ V. BELLAVITA, Gazz. chim. ital. 65, 897 [1935].

(C, C₆H₅·CO statt OK) durch Metall ersetzen¹⁴). Da die Bellavita-Reaktion zudem in alkalischem Medium abläuft, erfolgt die Eliminierung dieses H-Atoms sicher als Proton.

Dagegen fehlen in dem acetylierten Nitronhydrat A acidifizierende Gruppen. Die Gruppierung O—CH—N hat vielmehr das Bestreben, durch Hydridabspaltung reduzierend zu wirken (Cannizzaro-Reaktion der Pseudobasen¹⁵). Überdies kann der vom benachbarten Stickstoff abzuspaltende Rest nicht als Anion abgelöst werden. Bei der Spaltung der Gruppierung N—O—CO—R verbleibt das Bindungselektronenpaar beim Stickstoff, so daß man *O*-Acyl-hydroxylamine geradezu als Amide der Persäuren formuliert hat¹⁶). Eine Abspaltung von Essigsäure als H⁺ und CH₃·COO[⊖] ist daher für den Übergang A → B mit Sicherheit auszuschließen. Wahrscheinlicher ist eine Abspaltung von H⁺ und CH₃·COO[⊖]. Zwischen der zweiten Möglichkeit und einem Radikalmechanismus kann nach dem vorliegenden Versuchsmaterial noch nicht entschieden werden.

PYRIDIN-*N*-OXYDE AUS PYRYLIUMSALZEN

Während über die Cyclisierung von Oximen zu *O*-Äthern ein sehr umfangreiches Versuchsmaterial vorliegt⁴), sind Cyclisierungen zu *N*-Oxyden relativ selten beobachtet worden¹⁷). Eines der am längsten bekannten Beispiele ist die Umsetzung von Homophthalaldehyd (XV) mit Hydroxylamin zu Isochinolin-*N*-oxyd (XVII)¹⁸). XV steht in naher Beziehung zu Iso-benzopyryliumsalzen, wie K. B. BLOUNT und R. ROBINSON¹⁹) durch Überführung von XV in XVI gezeigt haben. Es war nun naheliegend, die relativ einfach zugänglichen trisubstituierten Pyryliumsalze (XVIII) mit Hydroxylamin umzusetzen. Da Pyryliumsalze schon unter mildesten Bedingungen mit Ammoniak zu Pyridinbasen reagieren²⁰), war mit einiger Wahrscheinlichkeit damit zu rechnen, daß



14) V. BOEKELHEIDE und J. WEINSTOCK, J. Amer. chem. Soc. **74**, 660 [1952].

15) F. L. PYMANN, J. chem. Soc. [London] **95**, 1272 [1909].

16) G. ZINNER, Angew. Chem. **69**, 480 [1957]; Chem. Ber. **91**, 302 [1958].

17) Zusammenfassende Darstellung: A. R. KATRITZKY, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **10**, 395 [1956].

18) CL. SCHÖPF, A. HARTMANN und K. KOCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2766 [1936].

19) J. chem. Soc. [London] **1933**, 555.

20) A. v. BAEYER und J. PICCARD, Liebigs Ann. Chem. **384**, 217 [1911].

eine unter den gleichen Bedingungen durchgeführte Umsetzung mit Hydroxylamin zu Pyridin-*N*-oxyden führen würde. Diese Annahme war um so mehr berechtigt, da auch die Umsetzung von I mit Ammoniak bzw. Hydroxylamin unter praktisch den gleichen Bedingungen zur cyclischen Base VI und deren *N*-Oxyd II geführt hatte.

Diese Arbeitshypothese wurde durch den Versuch bestätigt. 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyrylium-perchlorat (XVIIIa) löste sich bei kurzem Schütteln in einer alkoholischen Lösung von 2 Moll. Hydroxylamin. Nach einiger Zeit konnte man durch Zusatz verd. Natronlauge 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyridin-*N*-oxyd (XIXa) ausfällen und in 85-proz. Ausbeute gewinnen. Entsprechend bildete sich aus 2.4.6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat (XVIIIb) Kollidin-*N*-oxyd (XIXb). XIXb kristallisiert nach scharfem Trocknen, an feuchter Luft zerfließt es schnell, um nach einiger Zeit als Monohydrat wieder zu kristallisieren. Die wasserfreie Verbindung läßt sich aus ätherischer Lösung mit ätherischem Wasserstoffperoxyd als Perhydrat fällen²¹⁾.

Die beiden Beispiele deuten einen einfachen Zugang zu mehrfach substituierten Pyridin-*N*-oxyden an. Das Verfahren dürfte vor allem in den Fällen der Oxydation von Pyridinbasen mit Persäuren vorzuziehen sein, in denen die benötigten Basen nach der v. BAEYERSchen Synthese²⁰⁾ gewonnen werden.

Frl. R. WIEDERANDERS danke ich für ihre geschickte Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3.4-Dihydro-isochinolin-N-oxyd (II): 21.3 g 2- $[\beta$ -Brom-äthyl]-benzaldehyd (I)¹⁾ (0.1 Mol) wurden mit 100 ccm *n* methanol. *Hydroxylamin* vermischt und einige Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Abdestillieren des Methanols und Waschen des Rückstandes mit Äther erhielt man das *Hydrobromid* von II.

Das Salz wurde in 30 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm 5*n* NaOH alkalisch gemacht und kontinuierlich mit Äther extrahiert. Dabei schied sich II als in Äther schwerlösliches Öl ab. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand möglichst schnell i. Vak. destilliert. Dabei gingen 11.2 g *3.4-Dihydro-isochinolin-N-oxyd (II)* (75% d. Th.) beim Sdp.₁₀ 188 bis 190° zunächst farblos, gegen Ende der Destillation gelblich, über. Das Produkt erstarrte zu farblosen, sehr hygroskopischen Kristallen vom Schmp. 55–57°. Nach Umkristallisieren aus viel absol. Äther weiße Nadeln vom Schmp. 56–59° (Lit.⁸⁾: Schmp. 56–57°).

C₉H₉NO (147.2) Ber. N 9.52 Gef. N 9.78

Das in Äthanol hergestellte *Pikrat* schmolz bei 143° (Lit.⁸⁾: 142.5–143.5°.

C₉H₉NO · C₆H₃N₃O₇ (376.3) Ber. C 47.87 H 3.22 N 14.89 Gef. C 48.11 H 3.21 N 14.77

5.6-Benzo-3.4-dihydro-isochinolin-N-oxyd (VII): 1.05 g 1- $[\beta$ -Brom-äthyl]-naphthalin-aldehyd-(2)¹⁾ (4 mMol) in 20 ccm Äther gab man zu 16 ccm 0.5*n* methanol. *Hydroxylamin*. Man ließ über Nacht stehen, nahm mit 75 ccm Benzol und 25 ccm 2*n* NaOH auf und trennte die Schichten. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit insgesamt 100 ccm 2*n* HCl entzog man die Base dem Benzol, setzte sie mit verd. Natronlauge in Freiheit, nahm in Benzol auf und

²¹⁾ Perhydrate von *N*-Oxyden sind von K. BODENDORF und B. BINDER, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 287/59, 326 [1954], bei *N*-Oxyden einiger Alkaloide und von D. W. HENRY und E. LERTE, J. Amer. chem. Soc. 79, 5254 [1957], beim Gramin-*N*-oxyd beobachtet worden.

trocknete mit Kaliumcarbonat. Nach Entfernen des Benzols kristallisierten 0.70 g *5.6-Benzo-3.4-dihydro-isochinolin-N-oxyd* (VII) aus (89 % d. Th.). Schmp. nach Umkristallisieren aus Benzin 142–144°.

$C_{13}H_{11}NO$ (197.2) Ber. C 79.18 H 5.63 N 7.10 Gef. C 79.35 H 5.71 N 7.00

Das *Pikrat* kristallisierte aus Äthanol mit einem Schmp. von 196–200°.

$C_{13}H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (426.3) Ber. C 53.53 H 3.31 N 13.15 Gef. C 53.82 H 3.33 N 13.27

7-Nitro-3.4-dihydro-isochinolin-N-oxyd (IIa): Man vermischte Lösungen von 258 mg *5-Nitro-2-[β-brom-äthyl]-benzaldehyd* (Ia)¹¹ (1 mMol) in 10 ccm Benzol und von 1 mMol *Hydroxylamin* in 5 ccm Methanol und ließ über Nacht stehen. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. löste man den Rückstand in 2 ccm siedendem Wassers. Beim Abkühlen kristallisierten 145 mg (75 % d. Th.) des *N-Oxyds* IIa in gelben Nadeln, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus wenig Wasser bei 174–178° unter Zers. schmolzen.

$C_9H_8N_2O_3$ (192.2) Ber. C 56.24 H 4.19 N 14.58 Gef. C 56.36 H 4.19 N 14.54

Die Verbindung bildet kein *Pikrat*.

Thermische Zersetzung von 3.4-Dihydro-isochinolin-N-oxyd (II): 11.7 g II wurden in einer Destillationsapparatur auf einem Metallbad erhitzt. Bei einer Innentemperatur von 240° erfolgte heftige Reaktion unter Temperaturanstieg auf 290°. Es destillierte ein Öl in die Vorlage. Nach dem Abkühlen nahm man Destillat und Kolbenrückstand in Äther auf und isolierte das gebildete *Isochinolin* durch Wasserdampfdestillation und Umfällen aus verd. Salzsäure. Man erhielt 5.1 g (50 % d. Th.) eines Rohproduktes vom Sdp.₁₃ 107.5–109°, Schmp. 13°.

Man zerstörte beigemengtes *3.4-Dihydro-isochinolin* (VI) durch 1/2stdg. Erhitzen mit 20 g Acetanhydrid und erhielt durch Wasserdampfdestillation der alkalisch gestellten Reaktionsmasse 2.5 g reines *Isochinolin* vom Schmp. 24.5–26° (Lit.²²): Schmp. 26.4°). Mischprobe ohne Depression. *Pikrat*: Schmp. 220–223° (Lit.²³): Schmp. 223°).

2-Acetyl-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (IX): 7.35 g kristallisiertes *3.4-Dihydro-isochinolin-N-oxyd* (0.05 Mol) wurden mit 50 ccm *Acetanhydrid* übergossen und schnell zum Sieden erhitzt. Die Substanz ging schon in der Kälte in Lösung, kurz vor Erreichen der Siedetemperatur färbte sich der Ansatz dunkel. Man hielt 20 Min. im Sieden, destillierte das Acetanhydrid i. Vak. ab und versetzte den Rückstand mit siedendem Wasser. Beim Abkühlen erfolgte Kristallisation. Man erhielt durch Absaugen und Trocknen auf Ton 6.2 g (66 % d. Th.) rohes IX vom Schmp. 94–97°, durch Destillation i. Vak. 5.35 g eines farblosen Produktes, das nach Umkristallisieren aus verd. Essigsäure in abgeschrägten Nadeln vom Schmp. 101° (Lit.⁹): Schmp. 100°) kristallisierte. Die Mischprobe mit einem authentischen Produkt⁹ ergab keine Depression.

$C_{11}H_{11}NO_2$ (189.2) Ber. N 7.40 Gef. N 7.50 Äquiv.-Gew. (durch Esterzahl) 190

Reduktion von 3.4-Dihydro-isochinolin-N-oxyd (II): a) *Mit Triphenylphosphin*: 0.2 g II wurden mit 0.4 g Triphenylphosphin in 5 ccm Xylol 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Das gebildete *3.4-Dihydro-isochinolin* (VI) extrahierte man mit verd. Salzsäure, nahm nach Zugabe von Natronlauge in Äther auf und trocknete mit Kaliumcarbonat. Man erhielt 84 mg VI (47 % d. Th.), das als *Pikrat* vom Schmp. 173–176° identifiziert wurde (Lit.¹¹): Schmp. 176–178°).

b) *Mit Natrium und Alkohol*: Zu 5 g II in 100 ccm Butanol gab man in der Siedehitze auf einmal 7 g Natrium. Nach Beendigung der Hauptreaktion erhitze man bis zur vollständigen

²²) H. FREISER und W. L. GLOWACKI, J. Amer. chem. Soc. 71, 514 [1949].

²³) A. PICTET und S. POPOVICI, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 733 [1892].

Lösung des Natriums, schüttelte nach dem Erkalten mit Wasser aus und isolierte das gebildete *Tetrahydro-isochinolin* durch Destillation. Ausb. 2.46 g (53 % d. Th.). *Hydrochlorid*: Schmp. 197°. Mit *Schwefelkohlenstoff* in absol. Äther entstand das *Tetrahydro-isochinolin*salz der *Tetrahydro-isochinolin-N-dithiocarbonsäure* vom Schmp. 172–174° (Lit.⁹⁾: Schmp. 173 bis 174°).

2-Methyl-4.6-diphenyl-pyridin-N-oxyd (XIXa): Zu einer aus 2.1 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 180 ccm Methanol und 7.5 ccm 4*n* Natriummethylat hergestellten *Hydroxylaminlösung* gab man portionsweise 5 g *2-Methyl-4.6-diphenyl-pyrylium-perchlorat*²⁴⁾. Das Salz löste sich jeweils nach kurzem Umschütteln. Man ließ über Nacht stehen, gab 15 ccm 2*n* NaOH zu und ließ die Mischung unter gutem Rühren langsam in 600 ccm Wasser eintropfen. Nach einigem Stehenlassen saugte man den ausgefallenen Niederschlag ab und erhielt 3.2 g (85 % d. Th.) *XIXa* vom Schmp. 175–179°. Nach Umkristallisieren aus Toluol mit A-Kohle Schmp. 180–182°.

$C_{18}H_{15}NO$ (261.3) Ber. C 82.73 H 5.78 N 5.36 Gef. C 82.27 H 5.52 N 5.16

Das *Pikrat* schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 125–126.5°.

$C_{18}H_{15}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (490.4) Ber. C 58.77 H 3.70 N 11.43 Gef. C 58.97 H 3.73 N 11.37

Kollidin-N-oxyd (XIXb): 14 g *2.4.6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat*²⁴⁾ (0.063 Mol) wurden innerhalb von 2 Min. unter Umschütteln zu einer Lösung von 0.125 Mol *Hydroxylamin* in 200 ccm Methanol gegeben. Man kühlte kurz mit Leitungswasser und ließ über Nacht stehen. Nach Abdestillieren des Methanols i. Vak. zerlegte man den Rückstand mit 70 ccm 5*n* NaOH und 100 ccm Chloroform. Die wäßrige Schicht extrahierte man nochmals mit 100 ccm Chloroform. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden mit Kaliumcarbonat getrocknet. Durch Vakuumdestillation erhielt man 5.2 g (60 % d. Th.) *Kollidin-N-oxyd* vom Sdp.₉ 134–135°. Beim Stehenlassen in einer Kristallisierschale erstarrte die Substanz nach einiger Zeit zu einem *Monohydrat*, das nach Umkristallisieren aus Äther bei 42° schmolz.

$C_8H_{11}NO \cdot H_2O$ (155.2) Ber. C 61.91 H 8.44 N 9.03 Gef. C 62.01 H 8.42 N 9.11

Nach längerem Trocknen im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure erstarrte das *wasserfreie N-Oxyd* zu Kristallen vom Schmp. 31°.

Pikrat (aus Äthanol) Schmp. 170–172° (Lit.²⁵⁾: Schmp. 166–167°).

$C_8H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (366.3) Ber. N 15.29 Gef. N 15.44

Kollidin-N-oxyd-perhydrat: 2.35 g destilliertes und über konz. Schwefelsäure getrocknetes *Kollidin-N-oxyd* in 35 ccm absol. Äther wurden mit 50 ccm einer 1.2-proz. absol.-ätherischen Lösung von *Wasserstoffperoxyd* versetzt. Die Kristallisation des *Perhydrates* begann sofort. Nach 2stdg. Aufbewahren im Eisschrank erhielt man durch Absaugen 2.3 g (79 % d. Th.) Kristalle, die unter Zers. bei 93–95° schmolzen.

$C_8H_{11}NO \cdot H_2O_2$ (171.2) Ber. N 8.18 akt. O 9.35 Gef. N 8.21 akt. O*) 9.06

*) jodometrisch in verd. wäßr.-alkohol. Schwefelsäure.

²⁴⁾ O. DIELS und K. ALDER, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 716 [1927].

²⁵⁾ M. ISHIKAWA und ZAI-REN SAI, J. pharmac. Soc. Japan 63, 78 [1943]; C. A. 44, 7321 [1950].