

HANS PLIENINGER, MANFRED SCHACH VON WITTENAU und  
BERNHARD KIEFER

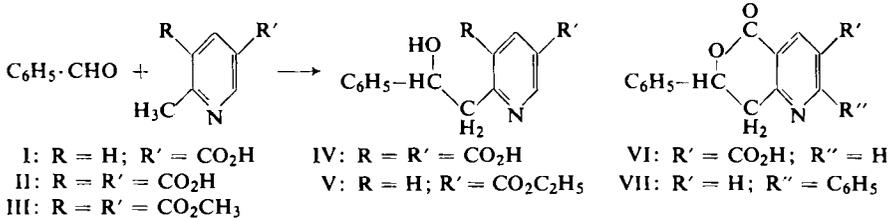
Die Kondensation 2-methylsubstituierter Pyridincarbonsäureester  
mit aromatischen Aldehyden und Ketonen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 17. Mai 1958)

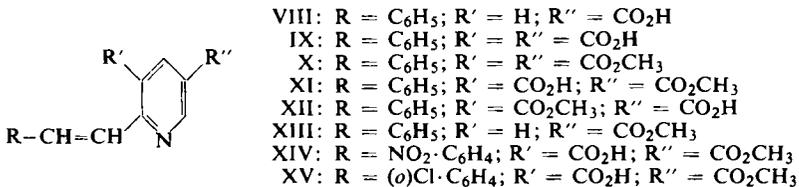
Die Methylgruppe in 2-Stellung am Pyridinkern zeichnet sich dann durch besondere Reaktionsfähigkeit gegenüber Aldehyden und Ketonen aus, wenn eine Carboxygruppe in 3- und 5-Stellung am Pyridinkern vorhanden ist. Der Reaktionsablauf, ähnlich einer „Stobbe-Kondensation“, wird diskutiert.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war festzustellen, wie sich solche Picolin-derivate, bei denen sich neben der reaktionsfähigen Methylgruppe eine Carboxylgruppe befindet, bei der Kondensation mit aromatischen Aldehyden und Ketonen verhalten. Es interessierte uns, ob die Hydroxygruppe des Primärproduktes (z. B. IV) mit der Carboxylgruppe R den Lactonring zu VI schließt oder ob IV unter Ausbildung einer Doppelbindung Wasser abspaltet.



Das UV-Spektrum gibt in diesen Fällen Auskunft.

Für 2-Styryl-pyridin ( $\alpha$ -Stilbazol) fanden wir in Übereinstimmung mit E. R. BLAUT und V. W. EAGER<sup>1)</sup> ein Absorptionsmaximum bei 320 m $\mu$ . 2-Styryl-pyridin-carbonsäure-(5) (VIII) zeigt ein breites Maximum zwischen 300 und 310 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.1$ ) und bei 227 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.2$ ). Die entsprechende, an der Doppelbindung hydrierte Verbindung absorbiert im Bereich von 300–330 m $\mu$  viel schwächer. Man sieht bei 335 m $\mu$  nur ein schwaches Maximum mit  $\log \epsilon = 1$ , dagegen eine Bande bei 270 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.6$ ) und bei 230 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4$ ).



<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 67, 1316 [1945].

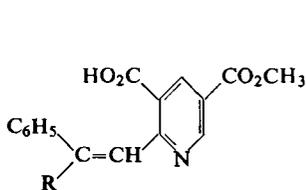
Kondensiert man Benzaldehyd mit 2-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (II), so erhält man ein Reaktionsprodukt, bei dem es sich nach der UV-Absorption mit einer verbreiterten Bande bei  $320-330\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4$ ) eindeutig um die ungesättigte Verbindung IX handelt. Die erwogene Lactonstruktur VI kommt danach nicht in Betracht.

Die Umsetzung von Benzaldehyd mit 2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester (entspr. I) führt zu einem Reaktionsprodukt, bei dem es sich nach der Analyse um den sek. Alkohol V handelt. Hier bleibt die Reaktion auf der Primärstufe stehen<sup>2,3</sup>. Das UV-Spektrum zeigt 3 Banden:  $320\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon = 2.75$ ) (breit);  $270\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3.8$ );  $230\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4.2$ ). Die Extinktion bei  $320\text{m}\mu$  liegt zwischen derjenigen der gesättigten und ungesättigten Verbindungstypen, offenbar unter dem Einfluß der Hydroxylgruppe.

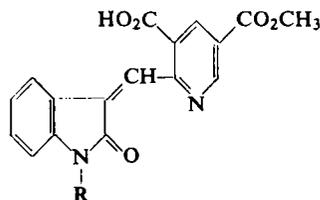
2-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (III) ergibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd den ungesättigten Ester X in 25-proz. Ausbeute. Überwiegend (zu 70%) entsteht eine Estersäure, bei der es sich nach der Analyse um den Halbester XI oder XII handelt. Der Halbester wurde durch Erhitzen über den Schmp. decarboxyliert, wobei eine Verbindung erhalten wurde, die nach Schmp. und Misch-Schmp. mit dem aus VIII durch Einwirkung von Diazomethan gewonnenen Ester XIII identisch war.

Hiernach ist erwiesen, daß bei der Kondensation die Estergruppe in 3-Stellung verseift wird, während die Estergruppe in 5-Stellung erhalten bleibt. Ein Lacton konnten wir bei unseren Versuchen nicht isolieren. Kürzlich ist von E. TITENSOR und D. G. WIBBERLEY<sup>4</sup>) beim Erhitzen der 2-Methyl-6-phenyl-pyridin-carbonsäure-(3) mit Benzaldehyd in Acetanhydrid oder bei Gegenwart von Zinkchlorid das Lacton VII im Gemisch mit der entsprechenden ungesättigten Säure erhalten worden.

Eindeutiger verlaufen die Versuche, wenn man unter dem Einfluß von Natrium-methylat kondensiert. Als einziges Reaktionsprodukt erhält man hierbei den Halbester XI als Natriumsalz in ausgezeichneter Ausbeute. Wir haben die Reaktion auch mit *o*- und *p*-Nitro-benzaldehyd sowie mit *o*-Chlor-benzaldehyd durchgeführt. Sogar mit Ketonen wie Acetophenon, Benzophenon und besonders mit Isatinderivaten läßt sich III kondensieren, wobei die Verbindungen XIV, XV, XVI, XVII, XVIII und XIX erhalten werden. Daß dem Reaktionsprodukt aus Acetophenon und III tatsächlich die Formel XVI zukommt, wurde durch die Darstellung eines Amids bewiesen.



XVI: R = CH<sub>3</sub>  
XVII: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



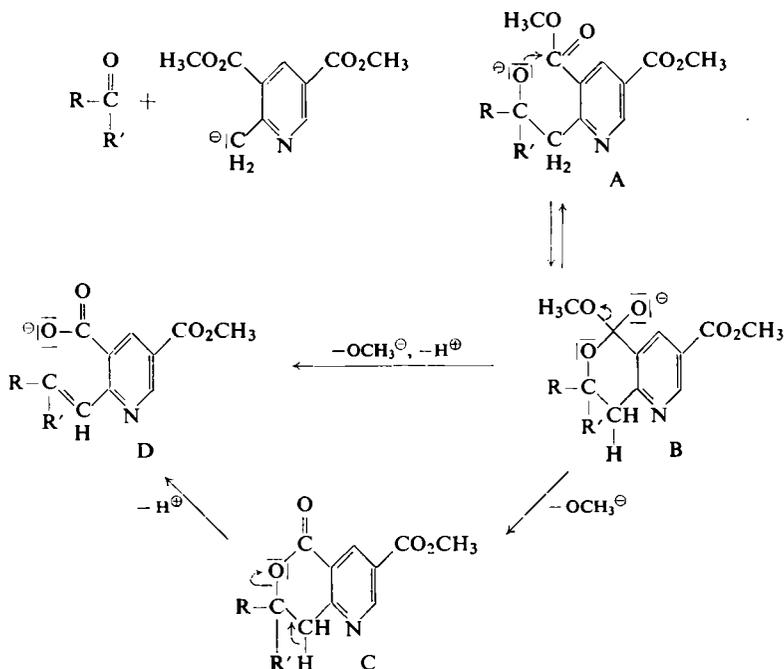
XVIII: R = H  
XIX: R = CH<sub>3</sub>

<sup>2</sup>) S. auch C. R. HAUSER und D. S. BRESLOW, J. Amer. chem. Soc. **61**, 793 [1939].

<sup>3</sup>) G. BENNETT und W. L. C. PRATT, J. chem. Soc. [London] **1929**, 1465.

<sup>4</sup>) J. chem. Soc. [London] **1956**, 1778.

Über die Abspaltung der einen, benachbarten, Methoxygruppe kann man sich folgendes Bild machen: Das bei Addition der Carbonylverbindung an das Anion des Picolinabkömmlings zuerst entstehende Anion A überträgt seine negative Ladung an das Estercarbonyl, wobei unter Ausbildung eines Sechsrings das Zwischenprodukt B entsteht. Dieses stabilisiert sich unter Austritt von  $\text{CH}_3\text{O}^-$  über das Lacton C oder direkt zur ungesättigten Säure D, wie aus dem folgenden Formelschema hervorgeht.



Der Vorgang ist verwandt mit der sog. „Stobbe-Kondensation“ zwischen Carbonylverbindungen und Bernsteinsäureester, deren Mechanismus ähnlich formuliert wird<sup>5)</sup>. Nach dieser Vorstellung wandert der Carbonylsauerstoff intramolekular an das C-Atom der benachbarten Estergruppe; bei der Stobbe-Kondensation wurde dies kürzlich<sup>6)</sup> mit  $^{18}\text{O}$ -markiertem Benzophenon nachgewiesen. Die aufgezeigte Hilfestellung der benachbarten Carbonestergruppe führt dazu, daß die Kondensation hier viel leichter erfolgt als bei solchen Picolinderivaten, die keine Carboxylgruppe in Nachbarschaft zum Methyl tragen. Auch die Umsetzung mit den an sich reaktionsträgen Ketonen wird verständlich. Es handelt sich um einen „Nachbargruppen-Effekt“.

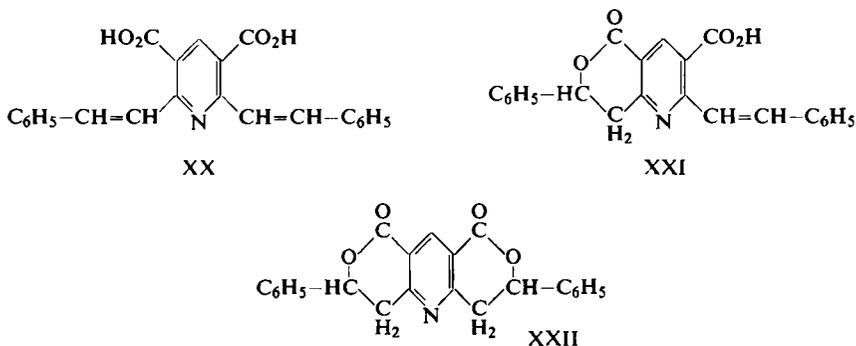
Auch 2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester kann mit Benzophenon umgesetzt werden. Die Reaktion verläuft hierbei längst nicht so glatt wie bei den oben beschriebenen Beispielen und läßt sich nur mit Kalium-tert.-butylat erzwingen. Mit

<sup>5)</sup> W. S. JOHNSON und G. DAUB, *Org. Reactions*, VI, S. 4, John Wiley & Sons, New York 1951.

<sup>6)</sup> D. JEFFERY und A. FREY, *J. org. Chemistry* **22**, 735 [1957].

den reaktionsfähigen Ketonen Isatin und *N*-Methyl-isatin war bisher keine Kondensation zu erreichen. Daß der Dicarbonsäure-diester III besonders leicht reagiert, muß einem mesomeren Einfluß der zur Methylgruppe *p*-ständigen Carbomethoxygruppe zugeschrieben werden.

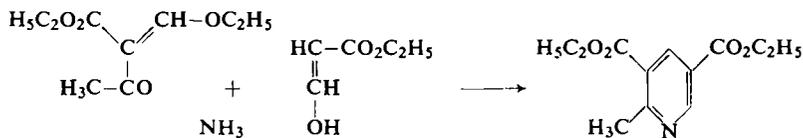
Auch 2,6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3,5)-diäthylester haben wir durch Kochen mit Benzaldehyd umgesetzt. Hierbei bildet sich ein gelbliches Kondensationsprodukt, das kein Äthoxyl mehr enthält. Nach der Analyse kann es sich um die Dicarbonsäure XX, das Lacton XXI oder das Dilacton XXII handeln.



Die Unlöslichkeit der Verbindung in kalter Natriumcarbonatlösung spricht für das Vorliegen eines Dilactons. Die Bildung eines Monohydrazids durch Einwirkung von Hydrazin-hydrat auf das Kondensationsprodukt zeigt, daß mindestens eine Lacton-gruppierung vorgelegen haben muß. Das UV-Spektrum erlaubt keine Entscheidung. Im Bereich von 300–350 m $\mu$  ist nur eine schwache Absorption festzustellen.

Die für die Kondensationen meist verwendete 2-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3,5) (II) haben wir nach J. WEBER<sup>7)</sup> dargestellt.

Eine Ringsynthese dieses Pyridinabkömmlings, die wir aus Formyllessigester, Äthoxymethylen-acetessigester und Ammoniak nach dem folgenden Schema durchführten, ergab nur 8% Ausbeute.



Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für eine Beihilfe. Herrn R. BÜHLER für wertvolle Hilfe bei der Herstellung von Ausgangsmaterial.

<sup>7)</sup> Liebigs Ann. Chem. **241**, 6 [1887]. Das Verfahren wurde im Laboratorium von F. BOHLMANN genauer ausgearbeitet, dem wir die Vorschrift verdanken.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Styryl-pyridin-dicarbonensäure-(3.5) (IX): Man kocht 10 g II mit 20 ccm Benzaldehyd 7 Stdn. unter Rückfluß. Beim Abkühlen fällt ein gelber Niederschlag aus, der aus Eisessig umkristallisiert wird. Schmp. 269° (Zers.). Ausb. 95 % d. Th.

$C_{15}H_{11}NO_4$  (269.2) Ber. C 66.22 H 4.11 N 5.20 Gef. C 67.12 H 4.22 N 5.28

2- $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -phenyl-äthyl]-pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester (V): 4 g 2-Methyl pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester (entspr. I) werden mit 4 g Benzaldehyd 25 Min. auf 160° erhitzt. Nachdem der Überschuß an Benzaldehyd mit Wasserdampf entfernt ist, wird der Rückstand mit Äther aufgenommen und mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird nach dem Trocknen auf -80° gekühlt, wobei farblose Kristalle ausfallen. Schmp. 145° (aus Wasser). Ausb. 30 % d. Th.

$C_{16}H_{17}NO_3$  (271.3) Ber. C 70.85 H 6.32 N 5.16 Gef. C 71.32 H 6.62 N 5.34

2-Styryl-pyridin-dicarbonensäure-(3.5)-methylester-(5) (XI) und 2-Styryl-pyridin-dicarbonensäure-(3.5)-dimethylester (X): 10 g III werden mit 20 g Benzaldehyd 16 Stdn. auf 160–170° erwärmt. Der Überschuß an Benzaldehyd wird mit Wasserdampf abgetrieben. Den Rückstand nimmt man in Äther auf und entzieht saure Anteile mit Kaliumcarbonatlösung.

Die Ätherlösung hinterläßt beim Verdampfen einen Rückstand, der aus Methanol umkristallisiert wird. Schmp. 130°. Ausb. 20 % d. Th. X.

$C_{17}H_{15}NO_4$  (297.3) Ber. C 68.65 H 5.09 N 4.71 2OCH<sub>3</sub> 20.80  
Gef. C 68.40 H 4.87 N 4.98 OCH<sub>3</sub> 21.07

Die Kaliumcarbonatlösung wird möglichst schnell auf  $p_H$  3 angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 208°. Ausb. 70 % d. Th. XI.

$C_{16}H_{13}NO_4$  (283.3) Ber. C 67.8 H 4.62 N 4.95 1OCH<sub>3</sub> 10.96  
Gef. C 67.4 H 4.89 N 5.10 OCH<sub>3</sub> 10.97

Decarboxylierung von XI zu 2-Styryl-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester (XIII): 2 g XI werden im Kupferblock auf 220° erhitzt, bis die Blasenbildung beendet ist. Man löst in Äther und reinigt durch Chromatographie an Aluminiumoxyd. Die zuerst aus der Säule eluierte Lösung hinterläßt beim Eindampfen XIII vom Schmp. 129° (aus Aceton) und Misch-Schmp. 129°.

2-Styryl-pyridin-dicarbonensäure-(3.5)-methylester-(5) (XI): Zu einer Natriummethylatlösung aus 0.5 g Natrium in 20 ccm reinem Methanol fügt man 4.2 g III und 2.8 g Benzaldehyd. Die Mischung kocht man 4 Stdn. unter Rückfluß, wobei das Reaktionsprodukt als Natriumsalz ausfällt. Nach dem Erkalten löst man die Masse in 120 ccm kaltem Wasser. Mit 15 ccm Eisessig fällt man die freie Säure XI aus, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 209° schmilzt. Ausb. 88 % d. Th. Der Misch-Schmp. mit der im vorletzten Versuch beschriebenen Estersäure war ohne Depression.

2-[o-Nitro-styryl]- und 2-[p-Nitro-styryl]-pyridin-dicarbonensäure-(3.5)-methylester-(5) (XIV): Die Kondensation erfolgt wie vorstehend beschrieben, jedoch unter Verwendung von 3.02 g o- bzw. p-Nitro-benzaldehyd. Hier genügt kurzes Erhitzen auf 80°.

Die o-Nitroverbindung wird mit 87-proz. Ausbeute erhalten. Schmp. 237°.

$C_{16}H_{12}N_2O_6$  (328.3) Ber. C 58.53 H 3.68 N 8.53 1OCH<sub>3</sub> 9.45  
Gef. C 58.46 H 3.66 N 8.70 OCH<sub>3</sub> 9.31

Die p-Nitroverbindung schmilzt bei 261–262°. Ausb. 88 % d. Th.

2-[*o*-Chlor-styryl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-methylester-(5) (XV): Man erhält XV analog in 87-proz. Ausb. als farblose Verbindung vom Schmp. 236–238°.

$C_{16}H_{12}ClNO_4$  (317.7) Ber. C 60.48 H 3.80 N 4.40  $1OCH_3$  9.76  
Gef. C 60.09 H 4.00 N 4.12  $OCH_3$  9.97

2-[ $\beta$ -Methyl- $\beta$ -phenyl-vinyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-methylester-(5) (XVI): Zu einer Natriummethylatlösung aus 0.5 g Natrium in 20 ccm absol. Methanol gibt man unter Feuchtigkeitsausschluß eine Mischung aus 4 g *Acetophenon* und 4.2 g III und erhitzt 48 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen gießt man auf 125 ccm Wasser von 0° und extrahiert zur Entfernung von Ausgangsmaterial 2 mal mit Äther. Dann wird sofort mit 15 ccm Eisessig angesäuert und das ausgefallene Öl durch Reiben und Kühlen zur Kristallisation gebracht. Nach längerem Stehenlassen im Kühlschrank wird die ausgefallene Substanz abgesaugt, mehrmals mit Wasser und eiskaltem Methanol gewaschen\*). Man erhält hierbei 3.2 g (54 % d. Th.) XVI als fast farblose Verbindung vom Schmp. 156–157°. Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, löslich in Methanol und unlöslich in Wasser.

$C_{17}H_{15}NO_4$  (297.3) Ber. C 68.68 H 5.08 N 4.71  $1OCH_3$  10.44  
Gef. C 68.99 H 5.24 N 4.74  $OCH_3$  10.26

2-[ $\beta$ -Methyl- $\beta$ -phenyl-vinyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-amid-(3)-methylester-(5): 1.2 g XVI werden mit 15 ccm reinem *Thionylchlorid* übergossen und 5 Min. schwach unter Rückfluß erhitzt. Das Thionylchlorid wird i. Vak. bei Zimmertemperatur entfernt und das hinterbleibende Öl in Benzol aufgenommen. Nun läßt man unter Rühren und Eiskühlung diese Lösung in 100 ccm 15-proz. *Ammoniak* eintropfen. Nach 30 Min. wird das ausgefallene Säureamid abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mehrmals aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 195–196°.

$C_{17}H_{16}N_2O_3$  (296.3) Ber. C 68.91 H 5.44 N 9.45  $1OCH_3$  10.47  
Gef. C 68.66 H 5.44 N 9.37  $OCH_3$  10.76

2-[ $\beta$ - $\beta$ -Diphenyl-vinyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-methylester-(5) (XVII): Zu einer Natriummethylatlösung aus 1 g Natrium in 40 ccm absol. Methanol fügt man unter Feuchtigkeitsausschluß eine Mischung aus 7.28 g *Benzophenon* und 8.4 g III. (Beide Verbindungen werden vorher gut über  $P_2O_5$  getrocknet.) Das Reaktionsgemisch erhitzt man unter Rückfluß 48 Stdn. bei 110° Badtemperatur. Nach dem Abkühlen gießt man in 200 ccm Wasser von 0°, äthert zur Entfernung des Ausgangsmaterials 2 mal rasch aus und säuert mit 30 ccm Eisessig an. Der im Wasser gelöste Äther wird i. Vak. entfernt und das abgeschiedene Öl durch Reiben zur Kristallisation gebracht. Nach längerem Stehenlassen bei 0° wird die gelbe krist. Substanz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 6.9 g (48 % d. Th.) XVII vom Schmp. 178–180° (über  $P_2O_5$  getrocknet). Aus Methanol umkristallisiert, erhält man große gelbe Blättchen, die das Lösungsmittel erst bei 110–120° abgeben.

$C_{22}H_{17}NO_4$  (359.4) Ber. C 73.52 H 4.76 N 3.89  $1OCH_3$  8.63  
Gef. C 73.62 H 4.78 N 3.91  $OCH_3$  8.72

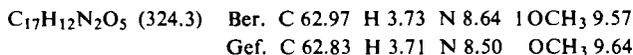
Führt man die Reaktion mit einem Überschuß an *Benzophenon* (1.6 Moll.) durch, so steigt die Ausbeute auf 63 % d. Th.

#### Kondensation von Isatin mit III zu XVIII

a) Eine Mischung von 24 g Isatin und 30 g III werden in einer Natriummethylatlösung aus 3.9 g Natrium in 500 ccm absol. Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Hierbei

\*) Das Rohprodukt zeigt in Methanol eine tiefrote Eisen(III)-chlorid-Reaktion, hervorgerufen durch ein Nebenprodukt. Das Enol kann durch Esterkondensation zwischen der Methylgruppe des *Acetophenons* und einer Carboxylgruppe der Pyridinverbindung entstanden sein. Das reine Produkt XVI zeigt diese Farbreaktion nicht.

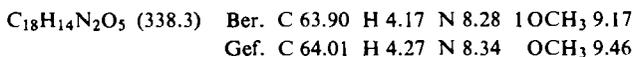
scheidet sich das Natriumsalz der Estersäure XVIII ab. Es wird abgesaugt und in siedendem Eisessig gelöst. Beim Abkühlen fällt die freie Säure in roten Kristallen vom Schmp. 266° aus. Ausb. 90 % d. Th.



b) 1.47 g Isatin und 2.1 g III (beide über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet) werden in 4 ccm wasserfreiem Pyridin in der Hitze gelöst und 48 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß auf 80° erwärmt. Der feste Kristallkuchen wird abgesaugt, mit Methanol gut gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. 2.65 g (82 % d. Th.) XVIII vom Schmp. 262° (Zers.).

*Kondensation von N-Methyl-isatin mit III zu XIX*

a) 5 g von Krusten befreites Natrium werden in 200 ccm absol. Methanol unter Feuchtigkeitsausschluß gelöst. Nun trägt man rasch 32.5 g N-Methyl-isatin und 42 g III, beide über  $\text{P}_2\text{O}_5$  i. Vak. getrocknet, ein. Beim Erwärmen auf dem Dampfbad erstarrt der Kolbeninhalt zu einem festen gelben Brei, der rasch aufgerührt wird. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Dampfbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird die feste Masse in 2 l kaltes Wasser eingetragen, gut zerkleinert und sofort mit 150 ccm Eisessig angesäuert. Die ausgefallene Substanz wird abgesaugt, mit viel Wasser und einmal mit wenig kaltem Methanol gewaschen, getrocknet und aus viel Methanol umkristallisiert. 56.7 g (84 % d. Th.) XIX in roten Blättchen vom Schmp. 220–222°.



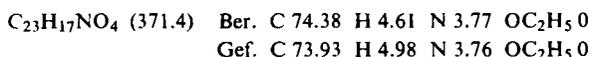
b) 1.61 g N-Methyl-isatin und 2.1 g III, beide über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, werden in 4 ccm wasserfreiem Pyridin in der Wärme gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß 48 Stdn. auf 80–90° erhitzt. Nach 2täg. Aufbewahren im Kühlschrank wird der rote Kristallkuchen abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. 2.87 g (85 % d. Th.) XIX vom Schmp. 219–221°.

*2- $\beta$ , $\beta$ -Diphenyl-vinyl]-pyridin-carbonsäure-(3)*: Zu einer Alkoholatlösung aus 0.86 g Kalium in 20 ccm absol. tert. Butanol fügt man rasch 3.3 g 2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester und 3.64 g frisch destilliertes Benzophenon, wobei sich die Lösung intensiv gelb färbt. Nach 1stdg. Erhitzen auf dem Dampfbad wird die tiefrote Lösung abgekühlt und auf 150 ccm Wasser von 0° gegossen. Zur Entfernung der alkalilöslichen Ausgangsmaterialien äthert man 3 mal aus und säuert die alkalisch-wäßr. Lösung mit 15 ccm Eisessig an. Der noch im Wasser gelöste Äther wird i. Vak. entfernt. Die ausgefallenen gelblichen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser und wenig eiskaltem Methanol gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 1.68 g (28 % d. Th.) 2- $\beta$ , $\beta$ -Diphenyl-vinyl]-pyridin-carbonsäure-(3) vom Schmp. 207–209°.



Durch Erhöhung des Anteils von Benzophenon auf 5.8 g läßt sich die Ausbeute auf 44 % d. Th. steigern.

*Kondensation von 2,6-Dimethyl-pyridin-dicarbon-säure-(3,5)-diäthylester mit Benzaldehyd*: 4 g des Esters werden mit 10 g Benzaldehyd 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen bildet sich ein Kristallkuchen, der mit Äthanol zerrieben wird. Nach dem Absaugen wird aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 269°. Ausb. 80 % d. Th.



Die Verbindung ist in verd. Natriumcarbonatlösung erst beim Erwärmen löslich.

2-[ $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -phenyl-äthyl]-6-styryl-pyridin-carbonsäure-(5)-carbonsäure-(3)-hydrazid: 1g der vorstehenden Verbindung wird mit 2 ccm Hydrazin-hydrat in 6 ccm Äthanol 2–3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein fester Niederschlag bildet. Schmp. 159° (aus Äthanol/Wasser). Die Verbindung löst sich in Alkalien und Säuren. Mit ammoniakalischer Silber-salzlösung wird sofort ein Silberspiegel gebildet.

$C_{23}H_{23}N_3O_5$  (421.4) Ber. N 9.97 Gef. N 10.43

2-Methyl-pyridin-dicarbon-säure-(3,5)-diäthylester: Zur Lösung von 17 g Natrium-formylessigester in 100 ccm absol. Äthanol läßt man unter Eiskühlung und Rühren 22 g Äthoxymethylen-acetessigester in 22 ccm absol. Äthanol zutropfen. Nach 20 Stdn. wird das Reaktionsgemisch angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über Natrium-sulfat wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit 5 g Ammoniumacetat und 5 ccm Eisessig 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei man häufig umschüttelt. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit einem Überschuß an wäßriger konz. Kaliumcarbonat-lösung und extrahiert mit Äther. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers bleibt ein Öl zurück, das mit Petroläther ausgekocht wird. Aus dieser Lösung kristallisieren 2.2 g Ester vom Schmp. 64° aus.

$C_{12}H_{15}NO_4$  (235.3) Ber. C 60.76 H 6.37 N 5.91  $2OC_2H_5$  38.00

Gef. C 61.03 H 6.30 N 6.15  $OC_2H_5$  37.32

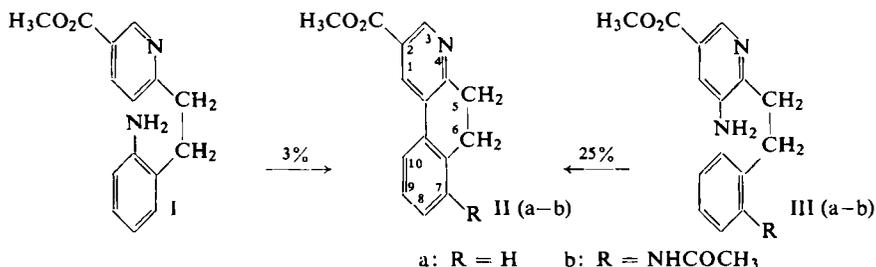
## HANS PLIENINGER und MANFRED SCHACH VON WITTENAU

### Zur Darstellung von 5,6-Dihydro-benzo[f]chinolin-carbonsäure durch internucleare Cyclisierung

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg  
(Eingegangen am 17. Mai 1958)

Durch Abbau entsprechender Carbonsäuren werden die Aminopyridine IIIa und IIIb dargestellt und die Cyclisierung der daraus gewonnenen Diazonium-salze untersucht. Hierbei entstehen die Ester der Dihydro-benzochinolin-carbonsäuren IIa und IIb.

In einer früheren Arbeit war eine Darstellung für 5,6-Dihydro-benzo[f]chinolin-carbonsäure-(2) (IIa) durch Cyclisierung der Verbindung I beschrieben worden<sup>1, 2)</sup>.



<sup>1)</sup> H. PLIENINGER und T. SUEHIRO, Chem. Ber. 87, 882 [1954].

<sup>2)</sup> Im Einverständnis mit Herrn Professor F. RICHTER wird für diese Benzochinolin-abkömmlinge die Bezifferung nach den Prinzipien des Ringindex gewählt (s. Formel II).