

Gemisch gegossen. Das dabei ausfallende Öl kristallisiert innerhalb einiger Stunden. Die Klumpen werden gut zerkleinert, die Masse abgesaugt, gut mit Wasser, 5-proz. NaHCO_3 -Lösung und wieder Wasser gewaschen und über KOH und P_2O_5 bei 0.1 Torr getrocknet. Das Rohprodukt (ca. 25 g; 84% d. Th.) wird aus 200 ccm 99-proz. Äthanol unter Zusatz von 400–500 ccm Petroläther umkristallisiert. Ausb. ca. 17–18 g (57–60% d. Th.) dünne, glänzende Blättchen oder Spieße von orangegelber Farbe und dem Schmp. 46–47.5°. Die Substanz löst sich gut in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Wasser und Parafinkohlenwasserstoffen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (298.3) Ber. C 64.41 H 4.74 N 9.39 O 21.46
Gef. C 64.40 H 4.74 N 9.54 O 21.60

4. *Phthalyl-glycin-carbobenzoxyhydrazid*²⁾: Eine Lösung von 412 mg *Phthalyl-glycin*⁸⁾ und 330 mg *Cbo-Hydrazin* (1.) (je 2 mMol) in 25 ccm Tetrahydrofuran wird bei –5° mit 420 mg (2 mMol) *N.N'-Dicyclohexyl-carbodiimid*⁹⁾ versetzt. Nach ca. 2 Stdn. beginnt die Kristallisation von *N.N'-Dicyclohexyl-harnstoff*, den man über Nacht bei Raumtemperatur beläßt, absaugt und mit Tetrahydrofuran wäscht. Beim Eindampfen des Filtrats i. Vak. hinterbleibt ein krist. Rückstand, dessen Lösung in 50 ccm Essigester mit je 20 ccm 2 *n* HCl (zweimal) und Wasser (zweimal) gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. auf 15 ccm eingeengt wird. Das dann mit Petroläther ausgefällte Produkt wird aus 20 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausb. ca. 500 mg (71% d. Th.) feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 191° (Lit.²⁾: 194–195°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$ (353.3) Ber. N 11.90 Gef. N 12.06

MUVAFFAK SEYHAN

Notiz über die Oxydation einiger substituierter Methyl-chinoline mit Selendioxyd

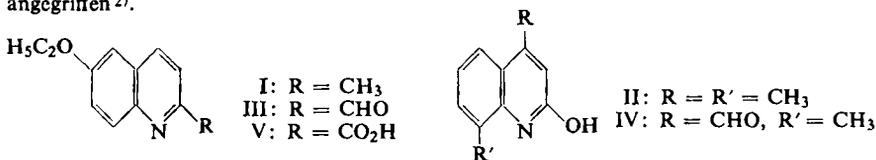
Aus dem Chemischen Institut der Universität Istanbul

(Eingegangen am 5. Februar 1959)

2- oder 4-Methyl-chinoline werden von Selendioxyd besonders leicht angegriffen, wobei der entsprechende Aldehyd und in einigen Fällen auch der Aldehyd und die zugehörige Carbonsäure nebeneinander entstehen¹⁾. Im Rahmen einer Untersuchungsreihe über Formazylkomplexe war es nötig, substituierte Chinolin-aldehyde darzustellen. Als Ausgangsstoffe wurden 6-Äthoxy-2-methyl-chinolin (I) und 2-Hydroxy-4.8-dimethyl-chinolin (II) herangezogen. Wie erwartet lieferten I (bei 100° in Dioxanlösung) sowie II (bei etwa 135° in *m*-Xylol) die entsprechenden Aldehyde III und IV. Bei der Oxydation von I konnte noch die zugehörige Carbonsäure (V) isoliert werden. Die Stellung der Aldehydgruppe in IV ist nicht bewiesen worden, doch handelt es sich sehr wahrscheinlich um 2-Hydroxy-8-methyl-chinolin-

¹⁾ M. SEYHAN, Chem. Ber. **84**, 477 [1951], **85**, 425 [1952], **88**, 214 [1955], **90**, 1386 [1957]; M. SEYHAN und W. C. FERNELIUS, ebenda **89**, 2213 [1956]; C. E. KWARTLER und H. G. LINDWALL, J. Amer. chem. Soc. **59**, 524 [1937]; C. A. BÜHLER und S. P. EDWARDS, ebenda **74**, 978 [1952].

aldehyd-(4), denn die Methylgruppe in 8-Stellung wird erst bei wesentlich höherer Temperatur angegriffen²⁾.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

6-Äthoxy-chinolin-aldehyd-(2) (III): In eine durch Erwärmen bereitete Lösung von 2.0 g frisch dargestelltem, unsublimiertem Selendioxyd in 40 ccm Dioxan, welches 4 % Wasser enthält, wird eine Lösung von 1.3 g I³⁾ in wenig Dioxan eingetragen und das Gemisch 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die vom abgeschiedenen Selen heiß abfiltrierte klare Lösung wird dann mit Wasserdampf destilliert, wobei zunächst das Dioxan, dann 40 mg des Aldehyds, der in farblosen Kristallen bereits im Kühler auskristallisiert, übergehen. Im Kolben hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, das beim Erkalten erstarrt. Der Rückstand liefert aus Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 100–101°. Gesamtausb. 560 mg (40 % d. Th.).

C₁₂H₁₁NO₂ (201.2) Ber. C 71.63 H 5.51 Gef. C 71.03 H 5.94

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

C₁₈H₁₆N₄O₃ (336.3) Ber. C 64.28 H 4.79 N 16.66 Gef. C 64.23 H 4.91 N 16.97

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangerote Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 213–214°.

C₁₈H₁₅N₅O₅ (381.3) Ber. C 56.69 H 3.96 Gef. C 56.80 H 4.64

6-Äthoxy-chinolin-carbonsäure-(2) (V): Aus dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen wäßrigen Kolbeninhalt scheiden sich nach dem Einengen feine Nadeln ab. Diese bilden aus Alkohol farblose Kristalle vom Schmp. 188–189°. Ausb. 120 mg (8.5 % d. Th.).

C₁₂H₁₁NO₃ (217.2) Ber. C 66.35 H 5.10 N 6.45 Gef. C 66.12 H 5.44 N 6.40

2-Hydroxy-8-methyl-chinolin-aldehyd-(4) (IV): 1.7 g II³⁾ in 40 ccm siedendem *m*-Xylol werden 8 Stdn. mit 3 g Selendioxyd unter Rückfluß oxydiert. Die vom abgeschiedenen Selen abfiltrierte dunkelrote Lösung wird mit Wasserdampf destilliert, wobei nur *m*-Xylol übergeht. Der krist. Kolbeninhalt wird abgesaugt. Dunkelgelbe Kristalle (aus Alkohol), Schmp. 249–250°. Ausb. 670 mg (36.5 % d. Th.).

C₁₁H₉NO₂ (187.2) Ber. C 70.57 H 4.84 N 7.48 Gef. C 70.37 H 5.12 N 7.65

4-Nitro-phenylhydrazon: Orangerote Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 277–278°.

C₁₇H₁₄N₄O₃ (322.3) Ber. N 17.39 Gef. N 17.18

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangerote Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 317–318° (Zers.).

C₁₇H₁₃N₅O₅ (367.3) Ber. C 55.58 H 3.57 N 19.07 Gef. C 55.71 H 4.18 N 18.81⁴⁾

²⁾ V. M. RADINOV und M. A. BERKENGEM, J. Gen. Chem. (USSR) **14**, 330 [1944]; C. A. **39**, 4077 [1945]; F. GIALDI und R. PONCI, Farmaco [Pavia] **6**, 327 [1951]; C. A. **45**, 9117c [1951]; M. SEYHAN, Chem. Ber. **90**, 1387 [1957]; M. SEYHAN und W. C. FERNELIUS, J. org. Chemistry **22**, 218 [1957].

³⁾ Diese Verbindung wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. W. C. FERNELIUS, Pennsylvania State University, USA, zur Verfügung gestellt.

⁴⁾ Die Analysen wurden in unserem Mikrolaboratorium von Frl. Dipl.-Chem. AYFER NUTKU ausgeführt.