

## BURCHARD FRANCK und JÜRGEN KNOKE

## Notiz über die C-Methyl-Bestimmung bei alkylsubstituierten Pyridinen und anderen N-Heterocyclen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 2. August 1961)

Bei der Charakterisierung von Synthesestufen einiger Sedum-Alkaloide<sup>1)</sup> und biogenetisch verwandter Basen ließ sich die C-Methylgruppe methylsubstituierter Pyridinderivate nicht durch KUHN-ROTH-Oxydation<sup>2)</sup> nachweisen. Da über C-Methyl-Bestimmungen an alkylierten N-Heterocyclen trotz ihrer Bedeutung für Strukturuntersuchungen von Alkaloiden kaum Angaben bekannt sind<sup>3)</sup>, haben wir mit fünfzehn systematisch ausgewählten Basen KUHN-ROTH-Oxydationen unter üblichen Bedingungen<sup>2,4)</sup> ausgeführt und teilen in nachstehender Tabelle unsere Ergebnisse mit.

C-Methyl-Werte alkylsubstituierter N-Heterocyclen

Base	Ber. C-CH <sub>3</sub>	Gef. C-CH <sub>3</sub>	Ausbeute %
2-Methyl-pyridin	16.2	0.9	5.6
3-Methyl-pyridin	16.2	1.0	6.2
4-Methyl-pyridin	16.2	0.5	3.1
2,4,6-Trimethyl-pyridin	37.2	0.43	1.2
2-Methyl-6-[β-hydroxy-β-phenyl-äthyl]-pyridin <sup>5)</sup>	7.1	0.7	9.9
2-Äthyl-pyridin	14.0	0.7	5.0
2-Methyl-piperidin	15.2	{ 6.7 6.1	{ 44.6 40.2
2-Methyl-chinolin	10.5	3.8	36.2
4-Methyl-chinolin	10.5	1.2	11.4
1-Methyl-isochinolin	10.5	4.3	41.0
3-Methyl-isochinolin	10.5	2.7	25.7
2-Methyl-pyrazin	16.0	11.6	72.5
2-Methyl-indol	11.5	7.9	68.7
2-Methyl-benzimidazol	11.4	7.5	65.8
2-Methyl-benzoxazol	11.3	10.0	88.5

Es wurde gefunden, daß die Ausbeute an flüchtiger Säure bei Methylpyridinen nur um 5% d. Th. beträgt und C-Methylgruppen sich daher bei diesen Basen *nicht* mit Hilfe der KUHN-ROTH-Oxydation bestimmen lassen. Die etwas höhere Ausbeute an flüchtiger Säure beim 2-Methyl-6-[β-hydroxy-β-phenyl-äthyl]-pyridin<sup>5)</sup> ist durch geringfügige Oxydation der in 6-Stellung befindlichen Seitenkette zu Benzoesäure verursacht. Bei Methylderivaten des *Piperidins*, *Chinolins*, *Isochinolins*, *Pyrazins*, *Indols*, *Benzimidazols* und *Benzoxazols* dagegen ist die Essigsäureausbeute wesentlich höher und reicht im allgemeinen zum Nachweis der C-Methylgruppe aus.

1) B. FRANCK, Chem. Ber. **91**, 2803 [1958]; **92**, 1001 [1959]; **93**, 2360 [1960].

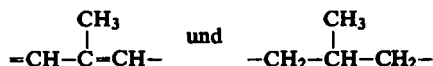
2) R. KUHN und H. ROTH, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 [1933].

3) H. ROTH, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl); Bd. II, S. 276, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1953; H. ROTH, Quantitative Organische Mikroanalyse, S. 203, Springer-Verlag, Wien 1958.

4) E. WIESENBERGER, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **33**, 51 [1947].

5) Dissertat. J. KNOKE, Univ. Göttingen 1960.

Das Prinzip der KUHN-ROTH-Oxydation, welches darauf beruht, daß die Gruppierungen



durch heiße Chromschwefelsäure am quartären oder tertiären C-Atom in der Regel rascher oxydiert werden als an der Methylgruppe, die dadurch als Essigsäure abgespalten und bestimmt wird, gilt nicht für die CH-aciden, leicht oxydierbaren Methylgruppen der Methylpyridine. Bei ihnen erfolgt die Oxydation an der Methylgruppe schneller als am Ringkohlenstoff und es entsteht nur in untergeordneter Menge Essigsäure. Aus gleicher Ursache gibt auch Acetophenon nur 10% der berechneten Menge an flüchtiger Säure<sup>3)</sup>.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für großzügige Unterstützung.



© Verlag Chemie, GmbH. 1962 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 3635 · Fernschreiber 04—65 516 chemieverl wnh.

Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 190. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16.—. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Frankfurt/M., Haus der Chemie, Karlstraße 21, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. — Postscheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 1453 14, Wien 1087 50, Zürich VIII 470 55, Stockholm 741 37. — Banken: Dresdner Bank AG., Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., Deutsche Bank AG., Weinheim/Bergstr. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.

Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.