

einigem Stehen bildeten sich schöne, weiße Nadeln, die durch Umkristallisation gereinigt wurden. Schmp. 172°; Ausb. 1.2 g (81% d.Th.).

$C_{10}H_7O_3Br$ (255.1) Ber. C 47.24 H 2.76 Gef. C 46.97 H 2.64

5.7-Dinitro-8-methoxy-cumarin (III): 0.88 g (0.005 Mol) 8-Methoxy-cumarin wurden in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und zu einer Lösung von 1 g Kaliumnitrat in 5 ccm konz. Schwefelsäure gegeben. Nach 12 stdg. Stehenlassen wurde auf 100 g Eis gegossen. Aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 133°.

$C_{10}H_6O_2N_2$ (266.2) Ber. C 45.11 H 2.26 N 10.52 Gef. C 45.03 H 2.38 N 10.47

5.7-Dinitro-8-amino-cumarin (IV): 1 g 5.7-Dinitro-8-methoxy-cumarin wurde in der fünffachen Menge von bei Raumtemperatur gesätt. alkohol. Ammoniaklösung $\frac{1}{2}$ Tag im Rohr auf 100° erhitzt. Beim Einengen setzte sich zunächst ein dunkler Niederschlag ab, der abfiltriert wurde; bei weiterem Einengen des Filtrats erschienen gelbe Kristalle. Die Reinigung erfolgte durch Auskochen mit Alkohol; Schmp. 218°.

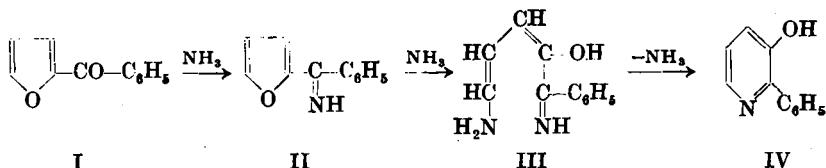
$C_9H_5O_2N_3$ (251.2) Ber. N 16.72 Gef. N 16.69

37. Heinrich Leditzschke: Über die Synthese von 3-Oxy-2-aryl-pyridinen aus Phenyl- α -furyl-ketonen*)

[Aus dem Zentrallaboratorium der Farbwerke Hoechst, vorm. Meister, Lucius und Brüning]
(Eingegangen am 22. Oktober 1951**)

Phenyl- α -furyl-ketone gehen mit Ammoniak in 3-Oxy-2-aryl-pyridine über.

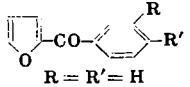
3-Oxy-2-phenyl-pyridine waren bisher unbekannt. Es wurde ein einfacher Weg gefunden, um von den leicht durch Friedel-Crafts-Reaktion erhältlichen Phenyl- α -furyl-ketonen ohne Isolierung von Zwischenprodukten zu den 3-Oxy-2-phenyl-pyridinen zu gelangen. Erhitzt man nämlich Phenyl- α -furyl-ketone mit Ammoniumacetat auf 250° oder mit Ammoniak und Ammoniumchlorid unter Druck, so erhält man in guter Ausbeute 3-Oxy-2-phenyl-pyridine. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Danach entsteht aus dem Keton I zuerst das Ketimid II; der Furanring des Ketimids wird dann durch Ammoniak aufgespalten zu III, das dann durch Ringschluß in das 3-Oxy-2-phenyl-pyridin (IV) übergeht. Es wurden folgende Phenyl- α -furyl-ketone zu den 3-Oxy-2-phenyl-pyridinen (s. S. 203) umgesetzt:

*) Dem Andenken an Walther Borsche gewidmet. Die Ergebnisse der Arbeit wurden auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in München am 22. 9. 1949 vorgetragen (Angew. Chem. 61, 446 [1949]).

**) Die Veröffentlichung der Arbeit erfolgt auf Wunsch des Autors erst in diesem Heft zusammen mit dem Nachruf auf W. Borsche. Die Redaktion

Ausgangsprodukt		Reaktionsprodukt	
α -Benzoyl-furan ¹⁾		3-Oxy-2-phenyl-pyridin	
2-[4-Methyl-benzoyl]-furan ²⁾	R = H, R' = CH ₃	3-Oxy-2-[4-methyl-phenyl]-pyridin	R = H, R' = CH ₃ , Schmp. 199–200° VI
2-[4-Methoxy-benzoyl]-furan ²⁾	R = H, R' = OCH ₃	3-Oxy-2-[4-methoxy-phenyl]-pyridin	R = H, R' = OCH ₃ , Schmp. 186° VII
2-[4-Chlor-benzoyl]-furan ³⁾	R = H, R' = Cl	3-Oxy-2-[4-chlor-phenyl]-pyridin	R = H, R' = Cl, Schmp. 225–226° VIII
2-[3,4-Dichlor-benzoyl]-furan	R = R' = Cl Schmp. 129–130°	3-Oxy-2-[3,4-dichlor-phenyl]-pyridin	R = R' = Cl, Schmp. 249–250° IX

Hrn. Dr. H. Greune bin ich für die Förderung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

3-Oxy-2-phenyl-pyridin (V): 34 g α -Benzoyl-furan und 36 g Ammoniumacetat werden 10 Stdn. auf 250° im Bombenrohr erhitzt. Dann wird der Röhreninhalt mit Wasser versetzt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der braune Rückstand wird in der Wärme mit 100 ccm 2*n* NaOH behandelt. Es bleibt eine geringe Menge eines braunen Harzes zurück. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt und filtriert. Durch Einleiten von Kohlensäure in das alkal. Filtrat erhält man bräunliche Kristalle, nach dem Trocknen 20 g vom Schmp. 200–201° (59% d.Th.). Man reinigt durch Destillation; Sdp.₇₆₀ 320°. Zur Analyse wird der Stoff zweimal aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 205°.

C₁₁H₉ON (171.2) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18 Gef. C 77.42 H 5.46 N 8.08

3-Oxy-2-[4-methyl-phenyl]-pyridin (VI): 18.6 g 2-[4-Methyl-benzoyl]-furan, 6 g Ammoniumchlorid und 30 ccm alkohol. Ammoniak-Lösung (13-proz.) werden 10 Stdn. auf 200° im Bombenrohr erhitzt, dann mit viel Wasser versetzt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 8.8 g 3-Oxy-2-[4-methyl-phenyl]-pyridin, das nach zweimaligem Umlösen aus wässr. Alkohol lange farblose Spieße vom Schmp. 199 bis 200° ergibt.

C₁₂H₁₁ON (185.2) Ber. C 77.82 H 5.99 N 7.56 Gef. C 77.94 H 5.90 N 7.34

3-Oxy-2-[4-methoxy-phenyl]-pyridin (VII): 20 g 2-[4-Methoxy-benzoyl]-furan, 6 g Ammoniumchlorid und 30 ccm alkohol. Ammoniak-Lösung (13-proz.) werden im Bombenrohr 10 Stdn. auf 200° erhitzt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 6.5 g 3-Oxy-2-[4-methoxy-phenyl]-pyridin vom Schmp. 186°. Zur Analyse wird das Rohprodukt zweimal aus verd. Alkohol umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle vom Schmp. 186°.

C₁₂H₁₁O₂N (201.2) Ber. C 71.63 H 5.51 N 6.96 Gef. C 71.82 H 5.21 N 6.99

3-Oxy-2-[4-chlor-phenyl]-pyridin (VIII): 20.7 g 2-[4-Chlor-benzoyl]-furan und 18 g Ammoniumacetat werden im Bombenrohr 10 Stdn. auf 250° erhitzt und wie bei

¹⁾ Marquis, Compt. rend. Acad. Sciences 129, 111 [1899].

²⁾ N. Maxim u. S. Popesco, C. 1935 II, 218; W. Borsche u. H. Leditschke, A. 529, 108 [1937].

³⁾ N. Maxim u. S. Popesco, C. 1935 II, 218.

3-Oxy-2-phenyl-pyridin beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 15 g 3-Oxy-2-[4-chlor-phenyl]-pyridin vom Schmp. 222°; Ausb. 73% d.Theorie. Zur Analyse wird zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 225—226°.

$C_{11}H_8ONCl$ (205.6) Ber. C 64.26 H 3.92 N 6.81 Gef. C 64.64 H 4.32 N 6.59

3-Oxy-2-[3,4-dichlor-phenyl]-pyridin (IX): 48.2 g 2-[3,4-Dichlor-benzoyl]-furan werden mit 36 g Ammoniumacetat 10 Stdn. auf 250° in der Bombe erhitzt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 36.5 g 3-Oxy-2-[3,4-dichlor-phenyl]-pyridin vom Schmp. 247°. Zur Analyse wurde zweimal aus Dioxan umkristallisiert; Schmp. 249—250°.

$C_{11}H_7ONCl_2$ (240.1) Ber. C 55.02 H 2.94 N 5.83 . Gef. C 54.79 H 2.96 N 5.54

2-[3,4-Dichlor-benzoyl]-furan: Zu 261 g Brenzschieimsäurechlorid in 750 ccm 1,2-Dichlor-benzol werden 295 g Aluminiumchlorid (wasserfrei) fein gepulvert eingebracht und dann 5 Stdn. auf 130° erhitzt. Anschließend wird das Ganze auf Eis gegossen und das 1,2-Dichlor-benzol mit Wasserdampf abgetrieben. Man erhält 420 g Rohprodukt vom Schmp. 117—118°; Ausb. 87% d.Theorie. Im Hochvak. bei Sdp._{1,8} 168 bis 172° destillierten 365 g farblose Kristalle vom Schmp. 122—123° (76% d.Th.). Zur Analyse wird nochmals aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 129—130°.

$C_{11}H_6O_2Cl_2$ (241.1) Ber. C 54.79 H 2.51 Gef. C 54.70 H 2.72

38. Walter Ried, Alex Berg und Günther Schmidt*): Zur Kenntnis des 7,8-Dioxy-chinolins und seiner Abkömmlinge**)

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Frankfurt/Main |
(Eingegangen am 7. November 1951 ***))

Es wird die Synthese von 2-Amino-vanillin und seinen Abkömmlingen beschrieben sowie deren Bereitschaft untersucht, sich mit folgenden Reaktionspartnern zu 7,8-Dioxy-chinolinen umzusetzen: einfachen Ketonen, 1,2-Diketonen, 1,3-Diketonen, 1,4-Diketonen, α -Keto-carbonsäuren, β -Ketosäureestern, carbo- u. heterocyclischen Ketonen.

Im Jahre 1943 berichteten W. Borsche und W. Ried¹⁾ über die Darstellung des 2-Amino-veratrumaldehydes und über Versuche, diesen zur Synthese von 7,8-Dioxy-chinolinen heranzuziehen. Ihre Bemühungen führten zunächst nur beim 7,8-Dioxy-chinaldin zum Erfolg. Wir haben diese Versuche inzwischen wieder aufgenommen und dabei die früheren Hindernisse zum Teil aus dem Weg räumen können.

Zunächst konnte das Verfahren zur Herstellung des 2-Amino-veratrumaldehydes verbessert werden. Borsche und Ried reduzierten 2-Nitro-veratrumaldehyd in methanolischer Lösung mit Palladium/Bariumsulfat oder Palladium/Tierkohle als Katalysator. Die Reduktion verlief wesentlich glatter, wenn wir mit Raney-Nickel in Essigester arbeiteten. Nach diesem Verfahren konnten wir auch 2-Nitro-vanillin und 2-Nitro-acetyl-vanillin reduzieren. Die Aminoaldehyde ließen sich bisher nicht in Substanz isolieren, da schon ihre Lösungen sehr bald an der Luft Veränderungen erleiden und bei

*) A. Berg u. G. Schmidt, Diplomarbeiten Frankfurt/Main 1950.

**) Dem Andenken an Walther Borsche gewidmet.

***) Auf Wunsch von Hrn. Dr. W. Ried erfolgt die Veröffentlichung dieser und der nachstehenden Arbeit erst in diesem Heft zusammen mit dem Nachruf auf W. Borsche.

¹⁾ B. 76, 1011 [1943].

Die Redaktion