

181. Wilhelm Mathes und Walter Sauermilch: Über einige Abkömmlinge des 2.4.6-Kollidins und des 2.4-Lutidins

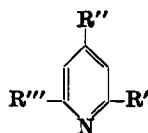
[Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. F. Raschig GmbH.,
Ludwigshafen a. Rhein]

(Eingegangen am 5. Mai 1955)

Bei der katalytischen Oxydation des 2.4.6-Kollidins und des 2.4-Lutidins mit Luft in der Gasphase ließen sich fast alle Stufen der Umwandlung der Methyl- in Aldehydgruppen verwirklichen. Die entstandenen Aldehyde wurden zum Konstitutionsbeweis in die Carbonsäuren übergeführt. Hierbei wurden die Angaben über die Eigenschaften einiger spärlich beschriebener Carbonsäuren präzisiert und eine Dimethyl-isonicotinsäure aufgefunden.

Die Umwandlung von Methylgruppen heterocyclischer Basen in Aldehydgruppen durch katalytische Oxydation mit Luft in der Gasphase gemäß unserer früheren Mitteilung¹⁾ ist, wie sich inzwischen an weiteren Beispielen²⁾ erwiesen hat, ein auch technisch durchführbares Verfahren. Auf diesem Wege sind zunächst die einfachen Aldehyde des Pyridins und des Chinolins bequem und ergiebig zugänglich geworden. Sodann wurde die Methode mit Erfolg auf die Basen mit mehreren Methylgruppen übertragen. Ein präparativ günstiger Umstand ist hierbei die Möglichkeit, nur eine oder auch mehrere Methylgruppen in Aldehydgruppen umzuwandeln. In diesem Sinne umfaßt die vorliegende Arbeit die Ergebnisse der katalytischen Oxydation von 2.4.6-Kollidin (I) und von 2.4-Lutidin (XII).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
R'	CH ₃	CHO	CH ₃	CHO	CHO	CHO	CO ₂ H	CH ₃	CO ₂ H
R''	CH ₃	CH ₃	CHO	CH ₃	CHO	CHO	CH ₃	CO ₂ H	CH ₃
R'''	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CHO	CH ₃	CHO	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H
	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
R'	CO ₂ H	CO ₂ H	CH ₃	CHO	CH ₃	CHO	CO ₂ H	CH ₃	CO ₂ H
R''	CO ₂ H	CO ₂ H	CH ₃	CH ₃	CHO	CHO	CH ₃	CO ₂ H	CO ₂ H
R'''	CH ₃	CO ₂ H	H	H	H	H	H	H	H



Es war naheliegend, daß die α - und γ -ständigen Methylgruppen dieser Basen nur graduell abgestufte Unterschiede in der Oxydationsfähigkeit ergeben würden und somit die Bildung der Monoaldehyde II, III, XIII und XIV, der Dialdehyde IV, V und XV und des Trialdehyds VI zu erwarten war. Die Versuche haben die Erwartung bestätigt, mit der Einschränkung, daß der Trialdehyd VI noch nicht eindeutig gefaßt werden konnte.

¹⁾ W. Mathes, W. Sauermilch u. Th. Klein, Chem. Ber. 84, 452 [1951].

²⁾ W. Mathes, W. Sauermilch u. Th. Klein, Chem. Ber. 86, 584 [1953]; W. Mathes u. W. Sauermilch, ebenda 87, 1179 [1954].

Die Versuchsbedingungen der katalytischen Oxydation waren im wesentlichen die gleichen, wie wir sie bei der Darstellung von Pyridin-aldehyd-(2) beschrieben haben, mit der Maßgabe, daß die Luftdosierung sich nach der Anzahl der zu oxydierenden Methylgruppen zu richten hat. Es ist jedoch nicht etwa so, daß man jede Oxydationsstufe ausschließlich ansteuern kann, es entstehen vielmehr in jedem Falle alle Aldehyde gleichzeitig. Man kann lediglich das Verhältnis der Monoaldehyde zu den Dialdehyden in gewissen Grenzen nach der einen oder anderen Seite hin verschieben. In jedem Falle ist dann die präparative Aufgabe zu lösen, aus dem bei der Oxydation anfallenden Aldehydgemisch die Einzelkomponenten zu isolieren, wie dies im Versuchsteil beschrieben ist.

Oxydation des 2.4.6-Kollidins

Das Reaktionsprodukt enthielt die Monoaldehyde II und III sowie die Dialdehyde IV und V. Aus dem vom Lösungsmittel befreiten Gemisch kristallisierten die beiden Dialdehyde als feste Substanzen beim Abkühlen aus und konnten verhältnismäßig leicht durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden. Der in Wasser leicht lösliche Dialdehyd V bildete farblose Nadeln vom Schmp. 115.5°, der weniger lösliche Dialdehyd IV ebensolche vom Schmp. 159°.

Schwieriger waren die Monoaldehyde II und III zu isolieren, weil sie einander so ähnlich sind, daß weder fraktionierte Destillation noch Ausfrieren zu einer befriedigenden Trennung führten. Die Trennung gelang aber schließlich durch Umsetzung des Monoaldehydgemisches mit dem kürzlich von H.-W. Wanzlick und W. Löchel³⁾ vorgeschlagenen Aldehydreagens 1,2-Dianilino-äthan. Hierbei entstand bevorzugt das Tetrahydroimidazol-Derivat des Monoaldehyds II, farblose Kristalle vom Schmp. 119°. Diese Verbindung ließ sich durch kurzes Schütteln mit 10-proz. Salzsäure wieder zerlegen, so daß man den reinen Monoaldehyd II für sich erhielt. Er stellt eine bei Zimmertemperatur farblose Flüssigkeit von kollidinähnlichem Geruch dar, die bei 12.5° erstarrt. Daß es sich hierbei um den Aldehyd der α -Stellung handelte, bewies die leichte Bildung eines kristallisierenden Pyridoins.

Das eben erwähnte Aldehydreagens haben wir bei diesen Versuchsreihen auch noch auf andere von uns dargestellte Aldehyde der Pyridin- und Chinolinreihe einwirken lassen. Die Daten der dabei erhaltenen substituierten Tetrahydroimidazole werden im Versuchsteil aufgeführt. Diese Verbindungen eignen sich vorzüglich zur Identifizierung der einzelnen Individuen und in manchen Fällen zur Abtrennung aus Gemischen.

In dem von der Komponente II weitgehend befreiten Gemisch erhielt man durch subtile Fraktionierung den Monoaldehyd III als farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen in Kältemischung erstarrte. Daß hier die Aldehydgruppe sich in der 4-Stellung befindet, ging einerseits aus der Fähigkeit zur Hydratbildung hervor, andererseits auch aus der Eigenart der Pyridoinreaktion, die kein kristallisierendes Pyridoin hervorbringt, sondern ähnlich wie beim Pyridin-aldehyd-(4) selbst ausweichend verläuft⁴⁾.

³⁾ Chem. Ber. 86, 1463 [1953].

⁴⁾ W. Mathes u. W. Sauermilch, Chem. Ber. 85, 1008 [1952].

Oxydation des 2.4-Lutidins

Hier erfolgte die Abtrennung der Komponenten ähnlich. Die Isolierung der Monoaldehyde XIII und XIV war erleichtert durch eine sehr ausgeprägte Neigung des Aldehyds XIV zur Hydratbildung, die es ermöglichte, diese Komponente durch Wasserezusatz zum Gemisch und Auskühlen des XIV-Hydrats abzutrennen. Auch hier geben Pyridoinbildung bei XIII und Hydratbildung bei XIV die Hinweise für die Stellung der Aldehydgruppe. Beide Monoaldehyde sind farblose Flüssigkeiten von lutidinähnlichem Geruch. Der Dialdehyd XV kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 73.5°. Auch er bildet ein Hydrat (vom Schmp. 88.5°), da er ja eine Aldehydgruppe in γ -Stellung besitzt.

Es scheint sich die Vermutung zu bestätigen, daß ganz allgemein in der Pyridin- und Chinolinreihe die Aldehyde in γ -Stellung zur Hydratbildung befähigt sind.

Mit den eben erwähnten Hinweisen, die sich für die Stellung der Aldehydgruppen aus der Pyridoin- bzw. Hydratbildung ergeben, haben wir uns nicht begnügt, um die Formulierung der aufgefundenen Aldehyde sicherzustellen. Sicherer war der Konstitutionsbeweis durch die Überführung der Aldehyde mit Hydroperoxyd in die Carbonsäuren, die zum größten Teil bekannt sind.

Aus dem Monoaldehyd II erhielt man die Carbonsäure VII, aus dem Monoaldehyd III die Carbonsäure VIII. VII erwies sich identisch mit der von S. Altar⁵⁾ und später von W. Koenigs und A. v. Bentheim⁶⁾ beschriebenen 4.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(2) vom Schmp. 157°. Durch Decarboxylierung erhielt man daraus 2.4-Lutidin.

Diese Pyridincarbonsäure ist von den genannten Autoren nur spärlich beschrieben. Wir fanden, daß die durch Sublimation i. Hochvak. getrocknete Verbindung stark hygroskopisch ist und in feuchtigkeitsgesättigter Atmosphäre bis 5 Moll. Wasser aufnimmt. Aus Wasser kristallisierte ein bei 60–61° schmelzendes Hydrat, das seinerseits an der Luft Wasser abgibt.

Die Dimethyl-isonicotinsäure VIII ist anscheinend in der Literatur nicht erwähnt. Die von uns aus III erhaltene Säure zeigte viel Ähnlichkeit mit der Isonicotinsäure selbst. Sie sublimiert wie diese. Ihre Formulierung ergab sich eindeutig aus der Decarboxylierung zu 2.6-Lutidin, das durch den Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt seines Pikrates identifiziert wurde.

Die Oxydation des Dialdehyds IV lieferte die Dicarbonsäure IX vom Schmp. 248°, identisch mit der von E. Koenigs und W. Jaeschke⁷⁾ aufgefundenen Verbindung. Diese Dicarbonsäure ließ sich durch Erhitzen mit Kalk zu 4-Picolin decarboxylieren, das als Pikrat identifiziert wurde. Die Decarboxylierung zu 4-Picolin wurde auch bei der durch Oxydation des Aldehyds XIII erhaltenen Säure XVI vom Schmp. 140° nachgewiesen. Die Säure XVI ist also als die von G. R. Clemo und W. M. Gourlay⁸⁾ beschriebene 4-Methylpyridin-carbonsäure-(2) anzusprechen, für die die Autoren den Schmp. 136 bis

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **237**, 183 [1887].

⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3908 [1905].

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1351 [1921].

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] **1938**, 478 (C. **1938** II, 319).

137° angegeben haben. Aus Wasser kristallisierte die Säure als Hydrat vom Schmp. 62–63°, das 2 Moll. Wasser enthielt.

Die Oxydation von Dialdehyd V führte zur „Uvotoninsäure“ X, die erstmalig von C. Böttinger⁹⁾ dargestellt worden ist. Aus dieser bildete sich beim Erhitzen unter Kohlendioxyd-Abspaltung ein Sublimat der Monocarbonsäure XVII, die ihrerseits beim Erhitzen mit Kalk in 2-Picolin überging. Die Decarboxylierung der Uvotoninsäure zu XVII hat schon C. Böttinger beschrieben¹⁰⁾. Die Säure XVII erhielten wir andererseits bei der Oxydation des Aldehyds XIV, womit dessen Formulierung als 2-Methyl-pyridin-aldehyd-(4) bewiesen ist.

Die Beweiskette für unsere neuen Aldehyde ist geschlossen, wenn wir zum Schluß noch mitteilen, daß auch der aus 2.4-Lutidin erhaltene Dialdehyd XV sich zur entsprechenden Dicarbonsäure XVIII, der „Lutidinsäure“, oxydieren ließ, die von H. Weidel und J. Herzig¹¹⁾ aufgefunden wurde. Auch bei dieser Säure wurde durch Decarboxylierung zu Pyridin und Identifizierung des letzteren als Pikrat ein sicherer Nachweis geführt.

Beschreibung der Versuche*)

Katalytische Oxydation des 2.4.6-Kollidins: Über 130 ccm Katalysator (Silicagel, 5 mm Ø, beladen mit 20% V₂O₅-MoO₃-Gemisch ^{70/30}**) leitete man bei 380° stündlich 200 l Luft sowie die Dämpfe von 2800 g Wasser und 25 g 2.4.6-Kollidin. Der Katalysator befand sich in einem Schenkel eines U-Rohrs aus Aluminium von 40 mm Durchmesser. Der andere Schenkel des U-Rohres blieb leer und diente zur Vorwärmung des ihm durch einen seitlichen Stutzen zugeführten Dampf-Luftgemisches. Die aus dem Katalysatorschenkel abströmenden Dämpfe kondensierte man in einem Liebigkühler, dem eine Saugflasche zum Auffangen des Kondensates nachgeschaltet war. Die Erwärmung des Reaktionsrohrs erfolgte durch ein elektrisch beheiztes Salzbad aus Nitrat-Nitritgemisch.

Eine Kondensatmenge aus einem 10stdg. Versuch, entspr. einem Verbrauch von etwa 175 g I, wurde folgendermaßen aufgearbeitet: Man schüttelte zunächst die stündlich anfallenden Teilmengen von 2800–2850 ccm wäßr. Kondensat mit je 200 ccm Chloroform 3 mal aus und vereinigte die Chloroformlösungen. Sodann wurde das Chloroform bei gewöhnlichem Druck, die letzten Anteile i. Wasserstrahlvak., weggedampft. Es blieb ein stark nach Kollidin riechendes flüssiges Konzentrat, das beim Abkühlen in Kältemischung teilweise erstarrte. Die durch Absaugen abgetrennten festen Anteile der Reaktionsmischung bestanden aus 13.8 g Gemisch der beiden Dialdehyde IV und V, während das Filtrat (86.7 g) die flüssigen Monoaldehyde II und III sowie nicht umgesetztes I enthielt.

Das Filtrat wurde i. Vak. destilliert und ergab 40 g nicht umgesetztes I, 39 g Gemisch der Monoaldehyde II und III, 8 g Rückstand (verharzt).

Trennung des Dialdehydgemisches IV und V: 43 g Dialdehydgemisch wurden in 200 ccm Wasser von 70° eingetragen und durchgeschüttelt. Nach 10 Min. wurde heiß vom Ungelösten abfiltriert. Als Rückstand verblieben 13.9 g gelbliche Kristalle vom

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 188, 329 [1877].

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 67 [1881].

¹¹⁾ Mh. Chem. 1, 1 [1880].

*) Die Versuche wurden unter Mitarbeit von Hrn. Kurt Fett ausgeführt.

**) Herstellungsvorschrift s. I. c.¹⁾, S. 455.

Schmelzpunktsintervall 120–145°. Diese Kristalle löste man in 500 ccm Benzin (Siedebereich 85–105°), behandelte die heiße Lösung mit 5 g Aktivkohle und filtrierte. Man erhielt nach Abkühlen 7.4 g 4-Methyl-pyridin-dialdehyd-(2,6) (IV) in farblosen Nadeln, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzin bei 158.5° schmolzen.

$C_8H_7O_2N$ (149.1) Ber. C 64.42 H 4.73 N 9.39 Gef. C 64.56 H 4.88 N 9.37

Die Mutterlauge der bei 70° ungelöst gebliebenen Substanzmenge wurde in Eiswasser abgekühlt. Dabei fielen 13.4 g kristalline gelbliche Substanz aus und nach vollständigem Einengen noch weitere 2.65 g. Die beiden Teilmengen wurden zusammengegeben und in 300 ccm heißem Benzin (85–105°) gelöst, und die Lösung mit 5 g Aktivkohle filtriert. Die beim Abkühlen auskristallisierende Substanz wurde fraktioniert abgesaugt, und zwar:

bei 50° farblose große Nadeln,	5.0 g,	Schmp. 114–115°
bei 40° farblose feine Nadeln,	1.6 g,	„ 102–105°
bei 20° farblose Kristallmasse,	2.2 g,	„ 101–110°
mit Kältemischung weitere farblose Kristallmasse	1.3 g,	„ 90–110°.

Die erste Fraktion vom Schmp. 114–115° erwies sich als schon recht einheitlicher 6-Methyl-pyridin-dialdehyd-(2,4) (V), der nach nochmaligem Umkristallisieren bei 115.5° schmolz.

$C_8H_7O_2N$ (149.1) Ber. C 64.42 H 4.73 N 9.39 Gef. C 64.36 H 4.84 N 9.31

Trennung der Monoaldehyde II und III: 399 g Monoaldehydgemisch (vom Sdp.₁ 58°) wurden in eine Lösung von 580 g Dianilinoäthan (in 5 l Methanol + 200 ccm 50-proz. Essigsäure) bei 50° eingerührt. Aus der Lösung kristallisierte im Eisschrank das Tetrahydroimidazol-Derivat des Aldehyds II in schwach bräunlichen Nadeln vom Schmp. 116 bis 118°; Ausb. 710 g. Nach Umkristallisieren stieg der Schmp. auf 119°. (Analyse: s. Derivat Nr. 6 der Tetrahydroimidazol-Derivate.)

Die Spaltung von 150 g dieses Tetrahydroimidazols mit 10-proz. Salzsäure nach der Vorschrift von H.-W. Wanzlick und W. Löchel¹⁾ ergab 37 g 4,6-Dimethyl-pyridinaldehyd-(2) (II) als farblose Flüssigkeit von kollidinähnlichem Geruch. Sdp.₃ 75°. Der Aldehyd erstarrte beim Abkühlen zu farblosen Kristallen vom Schmp. 12.5°.

C_8H_9ON (135.2) Ber. C 71.09 H 6.71 N 10.36 Gef. C 71.01 H 6.63 N 10.22

Phenylhydrazon (aus Methanol): blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 178.5°.

$C_{14}H_{15}N_3$ (225.3) Ber. C 74.64 H 6.71 N 18.65 Gef. C 74.65 H 6.85 N 18.75

Die nach Absaugen des II-Tetrahydroimidazols erhaltene Mutterlauge wurde vom Lösungsmittel befreit und danach ebenfalls mit 10-proz. Salzsäure zerlegt. Das verbliebene Aldehydgemisch wurde i. Vak. über eine 20-cm-Kolonne (Raschig-Ringe) fraktioniert. Man erhielt folgende Anteile:

Fraktion 1	1.5 Torr	66°	8.00 g
„ 2	1 „	63°	17.20 „
„ 3	0.5 „	59–60°	15.70 „
„ 4	< 0.5 „	57.3–57.5°	13.00 „
Rückstand			4.10 „

Frakt. 3 erwies sich als fast reiner 2,6-Dimethyl-pyridin-aldehyd-(4) (III).

C_8H_9ON (135.2) Ber. C 71.09 H 6.71 N 10.36 Gef. C 70.89 H 6.95 N 10.29

Phenylhydrazon (aus Methanol), umkristallisiert aus Isopropyläther: blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 186°.

$C_{14}H_{15}N_3$ (225.3) Ber. C 74.64 H 6.71 N 18.65 Gef. C 74.48 H 6.71 N 18.73

Der Misch-Schmelzpunkt mit dem obigen Phenylhydrazon von II zeigte starke Depression. Der Aldehyd III erstarrte beim Abkühlen in einer Eis-Kochsalz-Mischung, taute aber in Eiswasser wieder auf. Beim Versetzen mit Wasser bildete sich ein Hydrat, das bis einige Grade über 0° hinaus fest blieb.

Einige 2-substituierte 1,3-Diphenyl-tetrahydroimidazole der Pyridin- und Chinolinreihe (dargestellt nach H.-W. Wanzlick und W. Löchel¹⁾), wobei pro Aldehydgruppe ein Mol. Reagens angewendet wurde:

	Verwendeter Aldehyd (mit Schmp. des Deriv.)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Elementar-Analyse		
			% C	% H	% N
1.	Pyridin-aldehyd-(2) (176°)	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ (301.4)	Ber. 79.70 Gef. 79.30	6.35 6.38	13.94 14.26
2.	Pyridin-aldehyd-(3) (147°)	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ (301.4)	Ber. 79.70 Gef. 79.62	6.35 6.37	13.94 14.02
3.	Pyridin-aldehyd-(4) (152°)	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ (301.4)	Ber. 79.70 Gef. 79.69	6.35 6.56	13.94 14.02
4.	6-Methyl-pyridin-aldehyd-(2) (114°)	C ₂₁ H ₂₁ N ₃ (315.4)	Ber. 79.96 Gef. 80.18	6.71 6.75	13.32 13.42
5.	5-Äthyl-pyridin-aldehyd-(2) (143°)	C ₂₂ H ₂₃ N ₃ (329.4)	Ber. 80.21 Gef. 80.20	7.04 6.84	12.76 12.49
6.	4.6-Dimethyl-pyridin-aldehyd-(2) . (119°)	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ (329.4)	Ber. 80.21 Gef. 79.82	7.04 7.15	12.76 12.42
7.	Pyridin-dialdehyd-(2.6) (254°)	C ₂₅ H ₂₅ N ₅ (523.7)	Ber. 80.27 Gef. 80.16	6.35 6.51	13.38 13.40
8.	4-Methyl-pyridin-dialdehyd-(2.6) .. (243°)	C ₂₆ H ₂₅ N ₅ (537.7)	Ber. 80.41 Gef. 80.82	6.56 6.48	13.03 12.64
9.	6-Methyl-pyridin-dialdehyd-(2.4) .. (190°)	C ₂₆ H ₂₅ N ₅ (537.7)	Ber. 80.41 Gef. 80.56	6.56 6.50	13.03 12.99
10.	Chinolin-aldehyd-(2) (160.5°)	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ (351.4)	Ber. 82.02 Gef. 81.73	6.02 6.32	11.96 11.97
11.	Chinolin-aldehyd-(4) (192.5°)	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ (351.4)	Ber. 82.02 Gef. 81.69	6.02 6.36	11.96 12.01

Katalytische Oxydation des 2.4-Lutidins: In der bereits geschilderten Versuchsanordnung wurden über 130 cm Katalysator bei 380° stündlich 200 l Luft sowie die Dämpfe von 2800 g Wasser und 25 g 2.4-Lutidin geleitet. Aus einem 7stdg. Versuch, entspr. einem Verbrauch von 175 g XII, erhielt man nach üblicher Aufarbeitung neben 25 g nichtangegriffener Base 43.1 g Aldehydgemisch.

Bei der Destillation gingen von 51–52°/0.5 Torr 32.5 g flüssiges Destillat über, das die Aldehyde XIII und XIV enthielt. Der Rückstand (10.6 g) wurde mit heißem Benzin ausgezogen, aus dem beim Erkalten schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 68–70° ausfielen. Aus Isopropyläther umkristallisiert, erhielt man den Pyridin-dialdehyd-(2.4) (XV) in farblosen Nadeln vom Schmp. 73.5°.

C₂₅H₂₅O₂N (135.1) Ber. C 62.22 H 3.73 N 10.37 Gef. C 62.49 H 3.83 N 10.23

Mit Wasser bildet der Dialdehyd XV ein farblos kristallisierendes Hydrat vom Schmp. 88.5°.

90 g des obigen die Monoaldehyde XIII und XIV enthaltenden Destillats wurden i.Vak. über eine 50-cm-Kolonne fraktioniert:

Frakt. 1	<0.5 Torr	bis 46.3°	8.40 g
„ 2	<0.5 „	46.3–48.3°	14.40 „
„ 3	bei 0.5 „	50.4–50.9°	21.45 „
„ 4	bei 1 „	52–52.5°	24.60 „
„ 5	bei 1 „	52.6–52.7°	9.80 „
Rückstand				12.15 „

Frakt. 2–5 wurden mit Wasser versetzt und schieden im Eisschrank insgesamt 7.8 g farblose Kristalle ab, die bei 65–72° schmolzen. Nach Auswaschen mit Aceton verblieben hiervon noch 5.75 g farblose Kristalle von 2-Methyl-pyridin-aldehyd-(4)-hydrat vom Schmp. 83°. Die Kristalle wurden i. Vak. destilliert. Nach Abtrennen des wasserhaltigen Vorlaufs ging der wasserfreie Aldehyd XIV bei 53–54°/0.5 Torr als wasserhelle Flüssigkeit über.

C_7H_7ON (121.1) Ber. C 69.40 H 5.83 N 11.56 Gef. C 69.18 H 5.83 N 11.44

Ein Teil des rohen Monoaldehydgemisches wurde mit Dianilinoäthan zum Tetrahydroimidazol umgesetzt, wobei nur der Aldehyd XIII reagierte. Aus 8.2 g Monoaldehydgemisch und 15.6 g Dianilinoäthan (gelöst in 135 ccm Methanol und 3.4 ccm 50-proz. Essigsäure) erhielt man 14.55 g des entspr. Tetrahydroimidazols, farblose Nadelchen vom Schmp. 120.5–121°. Nach Spaltung mit 10-proz. Salzsäure fiel der reine 4-Methyl-pyridin-aldehyd-(2) (XIII) als farblose Flüssigkeit an, die bei 41°/0.5 Torr überdestillierte.

C_7H_7ON (121.1) Ber. C 69.40 H 5.83 N 11.56 Gef. C 69.35 H 5.78 N 11.55

4-Methyl-pyridin-carbonsäure-(2) (XVI): 1.21 g Aldehyd XIII in 4 ccm Wasser wurde mit 0.9 ccm 35-proz. Hydroperoxyd bis zum Einsetzen der Reaktion angewärmt. Beim Abkühlen in Eiswasser kristallisierte 4-Methyl-pyridin-carbonsäure-(2)-hydrat in farblosen Nadelchen vom Schmp. 62–64° aus. Nach Trocknen i. Vak. über Diphosphorpentoxyd gaben 0.4345 g der Nadelchen 0.0919 g Wasser ab, entspr. 2.04 Molekülen. Der Schmp. der wasserfreien Verbindung lag bei 140° (Lit.⁸): 136–137°. Wurde die Säure mit Kalk erhitzt, so erhielt man ein nach 4-Picolin riechendes Destillat, das in methanolischer Lösung mit Pikrinsäurelösung 4-Picolin-pikrat vom Schmp. 167° bildete.

Beim Erwärmen des Aldehyds XIII mit einem Tropfen Kaliumcyanidlösung erhielt man ein orangefarbenes 4,4'-Dimethyl- α -pyridoin vom Schmp. 190°.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ (242.3) Ber. C 69.40 H 5.83 N 11.56 Gef. C 69.28 H 5.72 N 11.67

Durch Oxydation des Pyridoins mit Salpetersäure entstand das 4,4'-Dimethyl- α -pyridil vom Schmp. 205°.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ (240.3) Ber. C 69.99 H 5.03 N 11.66 Gef. C 70.19 H 5.00 N 11.35

4,6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(2) (VII): 1 g Aldehyd II wurde mit 1 ccm Wasser, dann mit 1 ccm 30-proz. Hydroperoxyd versetzt. Unter starker Erwärmung vollzog sich die Oxydation zur Carbonsäure VII, die beim Erkalten und Reiben mit dem Glasstab in farblosen Nadeln auskristallisierte, die zunächst keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Erst nach Sublimation i. Hochvak. war die Säure wasserfrei und zeigte den mit der Literatur übereinstimmenden Schmp. 155–156° (Lit.⁶): 157°. Die wasserfreie Säure erwies sich als sehr hygroskopisch. Es scheint so, daß sich verschiedene Hydratstufen aufbauen. Eine eingewogene Probe zeigte z. B. bei Feuchtlagerung folgende Gewichtsänderung:

Wasseraufnahme der Säure VII bei Feuchtlagerung
Einwaage: 0.1002 g

Zeit (Std.n.)	Gewicht in g	Wasserauf- nahme in %	Prozentuale Zunahme
0	0.1002	0	—
2	0.1150	12.88	12.88
4	0.1246	19.58	6.70
6	0.1323	24.25	4.67
8	0.1354	26.00	1.75
10	0.1362	26.40	0.40
12	0.1362	26.40	0.00
14	0.1364	26.55	0.15
22	0.1482	32.35	—
45	0.1752	42.80	—

3 Moll. Wasser entsprechen 26.35%. Ungefähr auf den gleichen Wassergehalt (26.6%) stellte sich eine weitere Substanzprobe beim Ausgleich an der Luft im Verlauf von 8 Tagen ein.

Kristallisierte man die Säure aus Wasser um, so erhielt man niedrig, aber unscharf schmelzende Kristalle, die an der Luft Wasser abgaben, bis von anfänglich 5 Moll. noch 3 Moll. vorhanden waren.

Die Säure VII decarboxylierte beim Erhitzen mit Kalk zu 2.4-Lutidin. Dasselbe wurde als Pikrat vom Schmp. 179° und durch den Misch-Schmelzpunkt identifiziert.

Die Veresterung der Säure VII mit Methanol und Schwefelsäure ergab den 4. 6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(2)-methylester als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 190°.

$C_9H_{11}O_2N$ (165.2) Ber. C 65.44 H 6.71 N 8.48 Gef. C 65.19 H 6.79 N 8.54

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den VII-Ester wurde das Hydrazid der Säure VII dargestellt, farblose Kristalle vom Schmp. 77° (nach Umkristallisation aus Isopropyläther).

$C_8H_{11}ON_3$ (165.2) Ber. C 58.16 H 6.71 N 25.44 Gef. C 57.75 H 6.80 N 24.68

Beim Erhitzen mit 30-proz. Hydroperoxyd in essigsaurer Lösung wurde aus der Säure VII die N-Oxyd-Verbindung gebildet; farblose Kristalle (aus Wasser), Schmp. 188° (Zers.).

$C_8H_9O_3N$ (167.2) Ber. C 57.48 H 5.43 N 8.38 Gef. C 57.72 H 5.32 N 8.20

Beim Erhitzen der N-Oxyd-Verbindung entstand unter Kohlendioxyd-Abspaltung eine bei 170–171° schmelzende Substanz (Lutidin-N-oxyd?).

2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(4) (VIII): Diese Säure wurde in entsprechender Weise wie VII aus dem Aldehyd III durch Oxydation mit Hydroperoxyd erhalten: Farblose Blättchen (aus heißem Äthanol), die beim Erhitzen sublimieren.

$C_8H_9O_2N$ (151.2) Ber. C 63.56 H 6.00 N 9.26 Gef. C 63.41 H 5.83 N 9.18

Die unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften der isomeren Säuren VII (leicht löslich in Wasser und Alkohol) und VIII (schwer löslich) ermöglichten eine Bestimmung der schwer trennbaren Aldehyde II und III im ursprünglichen Monoaldehydgemisch. Durch Oxydation des Gemisches mit Hydroperoxyd entstand das entspr. Gemisch der Carbonsäuren VII und VIII, das man aus dem Trockenrückstand mit Methanol auszog. Die Säure VII ging in das Lösungsmittel, während VIII nahezu quantitativ im Rückstand verblieb.

Die Veresterung der Carbonsäure VIII mit Methanol und Schwefelsäure lieferte in guter Ausbeute den 2.6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(4)-methylester in farblosen Kristallen vom Schmp. 45°.

$C_9H_{11}O_2N$ (165.2) Ber. C 65.44 H 6.71 N 8.48 Gef. C 65.60 H 6.85 N 8.56

Hydrazid: Farblose Kristalle vom Schmp. 152°.

$C_8H_{11}ON_3$ (165.2) Ber. C 58.16 H 6.71 N 25.44 Gef. C 57.68 H 6.77 N 24.62

N-Oxyd-Verbindung: Farblose Kristalle, Schmp. 247°.

$C_8H_9O_3N$ (167.2) Ber. C 57.48 H 5.43 N 8.38 Gef. C 57.57 H 5.55 N 8.32

Die Decarboxylierung von VIII durch Erhitzen mit Kalk lieferte reines 2.6-Lutidin, nachgewiesen als Pikrat.

4-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.6) (IX): Eine geringe Menge Dialdehyd IV wurde durch Erwärmen in Wasser gelöst und mit 30-proz. Hydroperoxyd verkocht. Beim Einengen der klaren Lösung i. Vak. schieden sich farblose Kristalle ab, die in Wasser leicht löslich waren; Schmp. 248° (Lit.⁷): 245°). Beim Erhitzen von IX mit Kalk destillierte γ -Picolin über. Das aus dem Destillat hergestellte Pikrat erwies sich mit dem Schmp. 165° und durch den gleichen Misch-Schmelzpunkt identisch mit γ -Picolin-pikrat.

6-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.4) (X): Diese Säure wurde entsprechend der vorigen aus dem Dialdehyd V dargestellt. Sie fiel aus der heißen Oxydationslösung beim Abkühlen bereits aus in farblosen Kristallen vom Schmp. 268° (Lit.⁹): 274°).

Ein Teil der Säure wurde vorsichtig erhitzt. Unter Kohlendioxyd-Abspaltung erhielt man hierbei ein Sublimat in farblosen Nadeln, die noch sauer reagierten und sich mit 2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(4) (XVII) identisch erwiesen. Erhitzte man die letztere weiterhin mit Kalk, so destillierte 2-Picolin über, das als Pikrat vom Schmp. und Misch-Schmp. 164–165° nachgewiesen werden konnte. Die Säure XVII erhielt man auch bei der Oxydation des Aldehyds XIV mit Hydroperoxyd.

Der Dimethylester der Säure X wurde durch Veresterung der Säure X mit Methanol und Schwefelsäure in farblosen Kristallen vom Schmp. 119° erhalten.

$C_{10}H_{11}O_4N$ (209.2) Ber. C 57.41 H 5.30 N 6.70 Gef. C 56.93 H 5.45 N 7.08