

## Die Rolle von 2- $\alpha$ -Hydroxy- und 2- $\alpha$ -Oxo-2,3-cycloalkenopyridinium-Zwischenstufen bei der Decker-Oxidation hydrierter Cycloalka[*b*]pyridinium-Salze<sup>1)</sup>

Horst Weber\* und Gotelind von der Lippe

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf,  
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf 1

Eingegangen am 28. November 1984

2- $\alpha$ -Oxo-2,3-cycloalkenopyridinium-Salze **3** hydrolysieren in Natronlauge spontan zu den Betainen **4**, die durch Hexacyanoferrat(III) in sehr guten Ausbeuten zu einem Gemisch der isomeren Carbonsäuren **5** und **6** umgesetzt werden. 2- $\alpha$ -Hydroxy-2,3-cycloalkenopyridinium-Salze **2** liefern als Hauptprodukte der Decker-Oxidation die anellierten Pyridone **11**. Die Bildung von **5** und **6** über die Zwischenstufen **3** und **4** wird nur bei den niederen Homologen **2** ( $n = 2,3$ ) beobachtet und ist mengenmäßig unbedeutend. Die oxidative Öffnung des Carbocyclus in **2** erfolgt überwiegend direkt unter simultaner Ausbildung der 2-Pyridonstruktur, wobei das 2- $\alpha$ -Kohlenstoffatom als Aldehydfunktion abgespalten wird. Daraus resultieren als stabile Endprodukte die  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren **12** sowie Säuren **5** mit verkürzter aliphatischer Kette. Es wird gezeigt, daß **2** und **3** keine notwendigen Zwischenstufen für die Entstehung von **5** bei der Decker-Oxidation von **1** darstellen.

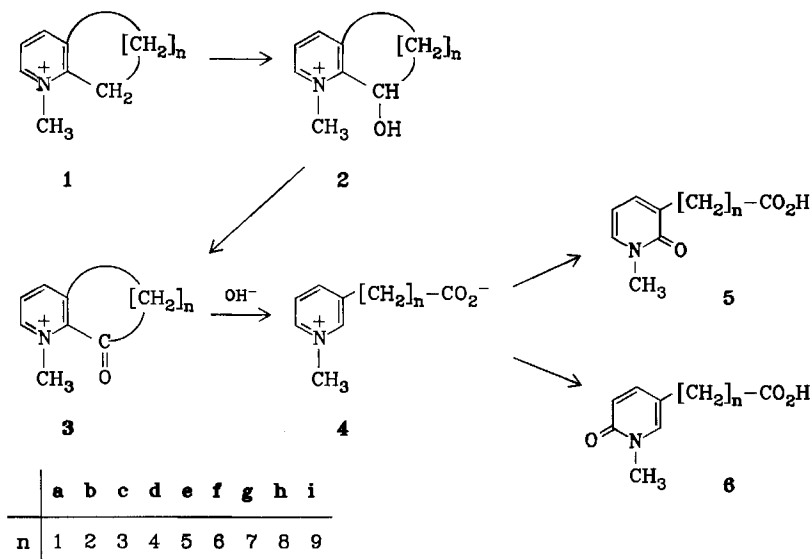
### The Role of 2- $\alpha$ -Hydroxy- and 2- $\alpha$ -Oxo-2,3-cycloalkenopyridinium Intermediates During Decker Oxidation of Hydrogenated Cycloalka[*b*]pyridinium Salts<sup>1)</sup>

In alkaline solution pyridinium salts **3** readily undergo hydrolysis to betains **4** which are oxidized by hexacyanoferrate(III) to a mixture of isomeric carboxylic acids **5** and **6** in excellent yields. Decker oxidation of compounds **2** results in the pyridones **11** as main products. Formation of **5** and **6** via intermediates **3** and **4** is realized only in case of the lower homologues **2** ( $n = 2,3$ ) and has no quantitative significance. Predominantly oxidative cleavage of the carbocycle in **2** occurs directly with simultaneous formation of the 2-pyridone structure and elimination of 2- $\alpha$ -C as an aldehyde function. Resulting stable reaction products are  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acids **12** and acids **5** with a shortened aliphatic side chain. It is demonstrated that **2** and **3** are not necessarily formed as intermediates during the conversion of **1** into **5** by means of Decker oxidation.

Aufgrund früherer Untersuchungen zum Reaktionsverlauf der Decker-Oxidation 2-alkylierter Pyridiniumsalze<sup>2)</sup> war anzunehmen, daß es auch bei der alkalischen Hexacyanoferrat(III)-Oxidation hydrierter Cycloalka[*b*]pyridinium-Verbindungen **1** zur Ausbildung der Zwischenstufen **2**–**4** kommt.

Wenn **4** dabei tatsächlich eine Rolle spielt, so müßte daraus in Analogie zur Decker-Oxidation von 3-alkylierten Pyridiniumverbindungen<sup>3)</sup> ein Gemisch der isomeren Pyridone **5** und **6** resultieren, in dem der Anteil von **6** etwa bei 10% liegt. Nach den Ergebnissen der Decker-Oxidation homologer Salze **1**<sup>1)</sup> mußte

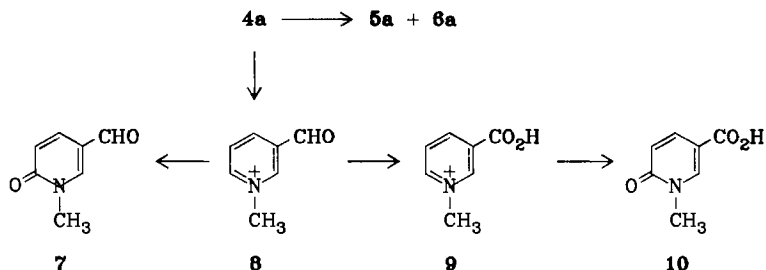
Schema 1



jedoch angezweifelt werden, daß die isolierten Carbonsäuren **5** unbedingt über die Intermediate **3** oder **4** entstehen, da die gleichzeitige Bildung von **6** nur für  $n < 4$  beobachtet wird und selbst dann deren Anteil am Isomerengemisch mit ca. 2% weitaus geringer als erwartet ist. Deshalb sollte zunächst mit Hilfe unabhängig dargestellter Salze des Typs **3** und **4** überprüft werden, ob diese sich bei der Decker-Oxidation tatsächlich wie nicht anellierte 2-acylierte bzw. 3-alkylierte Pyridiniumsalze verhalten und entsprechend der skizzierten Reaktionsfolge umgesetzt werden.

### Oxidation von 3-( $\omega$ -Carboxyalkyl)pyridinium-Salzen **4**

Als Modellsubstanzen wurden **4a** und **b** nach der Decker-Methode<sup>1)</sup> oxidiert, wobei **4a** unter „normalen“ Reaktionsbedingungen nach oxidativem Abbau des 3-Substituenten nur das Pyridon **10** liefert, während unter „inversen“ Bedingungen in konzentriertem Alkali neben **10** und **7** auch die Bildung von **5a** und **6a** im Verhältnis von ca. 85:15 beobachtet wird.



Da **5a** und **6a** ebenso wie **7** unter den Bedingungen der Decker-Oxidation stabil sind, muß der oxidative Abbau des 3-Substituenten an der Pyridiniumstruktur **4a** erfolgen. Plausible Zwischenstufen sind **8** und **9**, zumal die Oxidation von unabhängig dargestelltem **8** die Pyridone **7** und **10** als einzige Reaktionsprodukte liefert. Wegen der gegenüber **4a** verminderten Reaktivität der 3- $\alpha$ -Methylenfunktion entsteht bei der Oxidation von **4b** stets nur ein Gemisch aus **5b** und **6b**. Der Anteil von **6b** hängt von den Reaktionsbedingungen ab und beträgt zwischen 15 und 21%. Damit verhalten sich die Salze **4** bei der Decker-Oxidation wie 3-alkylierte Pyridiniumverbindungen, bei denen ein vergleichbares Isomerenverhältnis in bezug auf die 2- bzw. 6-Pyridonbildung ermittelt worden war<sup>3,4)</sup>.

### Oxidation von 2- $\alpha$ -Oxo-2,3-cycloalkenopyridinium-Salzen **3**

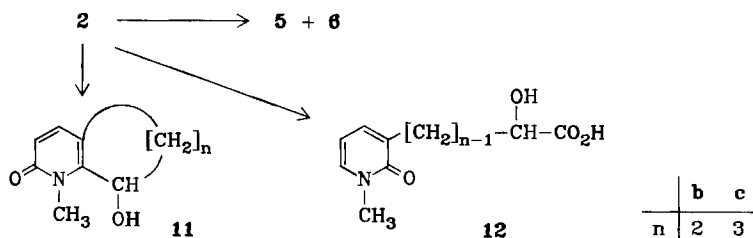
Bei Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf **3c** erfolgt eine vollständige Umsetzung zum Betain **4c**. Dadurch wurde sichergestellt, daß cyclische Ketone **3** ebenso wie nicht anellierte 2-acylierte Pyridiniumsalze<sup>5)</sup> einer alkalikatalysierten Hydrolyse unterliegen. Aus diesem Grunde sollten die Ketone **3** unter den Bedingungen der Decker-Oxidation ebenso wie 3- $\omega$ -carboxyalkylierte Pyridiniumsalze **4** reagieren. Dies konnte für **3b** und **c** bestätigt werden, die sich in hohen Ausbeuten zum Isomergemisch aus **5b** und **6b** bzw. **5c** und **6c** im Verhältnis von ca. 90:10 oxidieren ließen.

Daraus ergibt sich, daß die Decker-Oxidation der Cycloalkenopyridinium-Salze **1** nur dann über die Zwischenstufen **3** und **4** führt, wenn neben den 2-Pyridonen **5** gleichzeitig auch die 6-Pyridone **6** als Reaktionsprodukte auftreten. Dieser Weg ist jedoch nur bei den Verbindungen **1** mit 5- oder 6-gliedrigem Carbocyclus ( $n = 2,3$ ) verwirklicht und spielt dort wegen des geringen Anteils von **6** eine untergeordnete Rolle, während er bei **1** mit  $n > 3$  vernachlässigt werden kann, da **6** hier nicht nachzuweisen ist.

Als Alternative zu der in Schema 1 skizzierten Reaktionsfolge wäre auch ein direkter Schritt von **2** nach **5** denkbar, weshalb das Reaktionsverhalten 2- $\alpha$ -hydroxylierter 2,3-Cycloalkenopyridinium-Salze **2** bei der Decker-Oxidation untersucht wurde.

### Oxidation von 2- $\alpha$ -Hydroxy-2,3-cycloalkenopyridinium-Salzen **2**

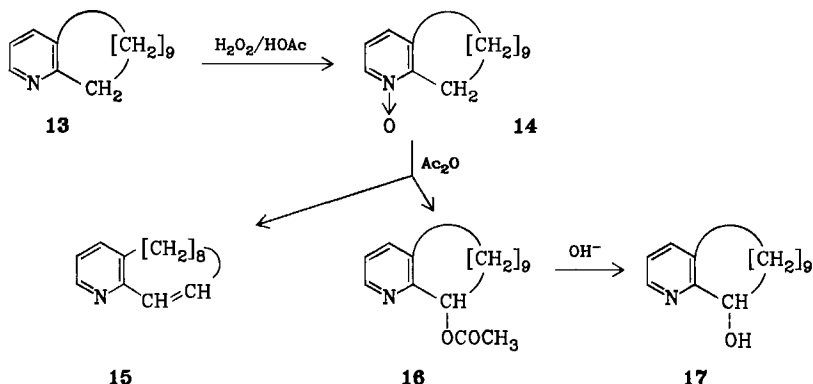
Hauptprodukte der Decker-Oxidation von **2b** und **c** sind die Pyridone **11b** und **c**. Die Säurefraktionen zeigen beim Aufarbeiten starke Zersetzung. **5b/6b** sowie



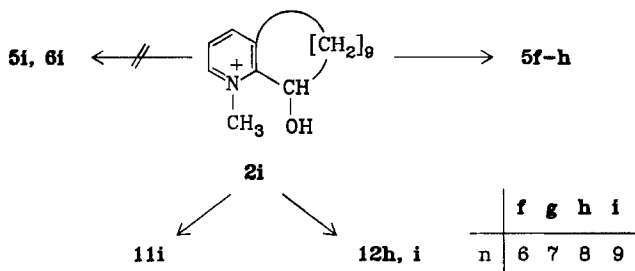
**5c/6c** konnten nur mittels DC an Hand authentischer Vergleichssubstanzen<sup>1)</sup> nachgewiesen werden. Im Fall von **2c** wurde die  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure **12c** als einzige definierte saure Verbindung isoliert und charakterisiert.

Noch überraschender verlief die Oxidation von **2i**, das durch Methylierung der Carbinolbase **17** dargestellt wurde, die über den in Schema 2 aufgezeigten Weg zugänglich ist, wobei als Nebenprodukt der Boekelheide-Umlagerung<sup>6-8)</sup> von **14** außer **16** auch **15** auftritt.

Schema 2



Bei der Decker-Oxidation von **2i** dominiert in Analogie zu **2b,c** das entsprechende anellierte Pyridon **11i** als Hauptprodukt.



Die erwarteten Isomeren **5i** und **6i** ließen sich nicht nachweisen; statt dessen wurden nach säulenchromatographischer Trennung die homologen Carbonsäuren **5f-h** sowie die  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren **12h** und **i** erhalten.

## Diskussion der Ergebnisse

1. Bei allen untersuchten Verbindungen **2** ( $n = 2,3,9$ ) werden bereits in verdünntem Alkali die stabilen Pyridone **11** als Hauptprodukte der Decker-Oxidation gebildet. Hier liegt ein wesentlicher Unterschied zum Verhalten nicht anellierter, 2- $\alpha$ -hydroxyalkylierter Pyridiniumsalze, wo es unter diesen Bedingungen zu einer Abspaltung des 2-Substituenten kommt<sup>9)</sup>.

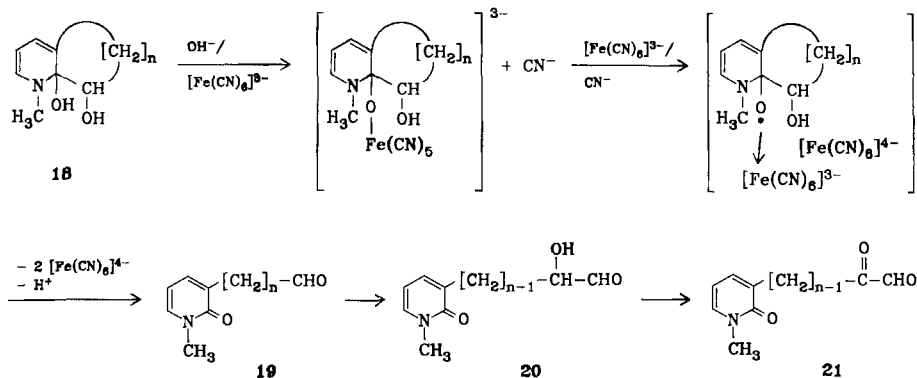
2. Bei den Salzen der Carbinolreihe **2** erfolgt am 2- $\alpha$ -Kohlenstoff nur dann eine Oxidation zur Carbonylfunktion unter Ausbildung der Ketonzwischenstufen **3**, wenn der Carbocyclus einen 5- oder 6-Ring bildet ( $n = 2$  und  $3$ ), denn nur hier treten die Folgeprodukte **5** und **6** auf. Deren äußerst geringe Mengen zeigen jedoch, daß diesem Reaktionsweg nur untergeordnete Bedeutung zukommt.

3. Bei größerem Carbocyclus in **2** ( $n = 9$ ) unterbleibt eine Oxidation zu **3** vollständig.

Bei der Entwicklung eines möglichen Reaktionsweges, der die Ausbildung der  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren **12** und der Pyridone **5** mit verkürzter Carboxyalkyl-Seitenkette erklären könnte, gingen wir von der Tatsache aus, daß in beiden Fällen ein oxidativer Angriff an der ursprünglichen 2- $\beta$ -Methylengruppe in **2** erforderlich ist. Die Stabilität von **5** und **12** unter den Bedingungen der Decker-Oxidation schließt derartige Strukturen als Substrate für eine Kettenverkürzung aus.

Da auch Pyridiniumketone **3** als mögliche Intermediate entfallen, muß eine oxidative Ringöffnung ohne vorherige Veränderung der Carbinolfunktion in **2** erfolgen, bei der ausschließlich die 2-Pyridonstruktur ausgebildet wird. Eine mögliche Erklärung bietet der Angriff des Oxidationsmittels an der Diolstruktur der Pseudobase **18**, die in alkalischem Medium mit **2** im Gleichgewicht vorliegen kann und mit Hexacyanoferrat(III) entsprechend einem Vorschlag von Abramovitch<sup>10)</sup> auf dem in Schema 3 skizzierten Weg weiterreagiert.

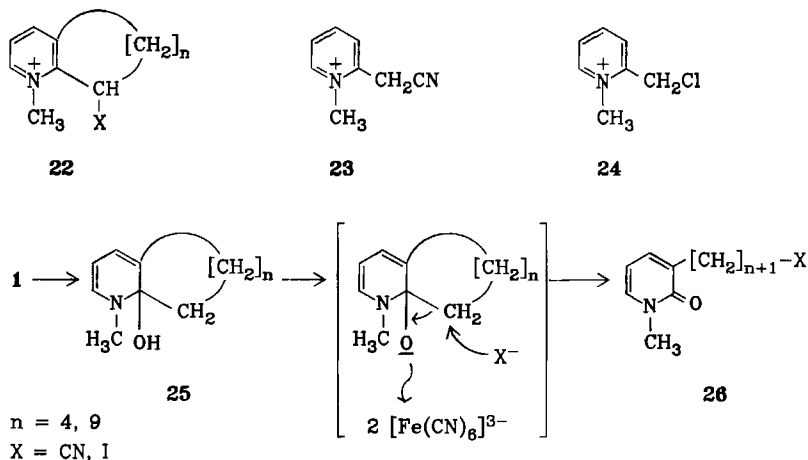
Schema 3



Dabei führt die Öffnung des Carbocyclus gleichzeitig mit der 2-Pyridonbildung zur Abspaltung des 2- $\alpha$ -C-Atoms als Aldehydfunktion. Die zu erwartenden Aldehyde **19** konnten jedoch in keinem einzigen Fall als Reaktionsprodukte von **2** nachgewiesen werden. Aus der Literatur<sup>11-15)</sup> ist bekannt, daß länger-kettige aliphatische Aldehyde durch Hexacyanoferrat(III) oxidativ abgebaut werden, so daß das Auftreten der Endprodukte **12** bzw. **5** mit verkürzter aliphatischer Kette aus dem zunächst gebildeten Aldehyd **19** über die weiteren Stufen **20** und **21** plausibel erklärt wird.

## C-2-Pseudobasen als mögliche Substrate bei der Decker-Oxidation von 1

Eine oxidative C–C-Spaltung durch Hexacyanoferrat(III), die dem in Schema 3 formulierten Reaktionsverlauf entspricht, wurde seither nur für die Abspaltung von 2-*tert*-Butylsubstituenten aus *N*-Methylpyridinium-Salzen nachgewiesen<sup>16,17)</sup>, wobei eine entsprechende C-2-Pseudobase die entscheidende Rolle spielt. Wenn dieser Mechanismus nicht nur für die Eliminierung von Substituenten mit quartärem 2- $\alpha$ -Kohlenstoff gültig ist, sondern nach den vorliegenden Ergebnissen auch auf Pyridiniumverbindungen ausgedehnt werden kann, die am 2- $\alpha$ -C-Atom grundsätzlich noch oxidierbar sind, so läßt sich nunmehr auch die Entstehung der Pyridone **26** erklären, die wir nach Oxidation der Cycloalkenopyridinium-Salze **1d** und **i** ( $n = 4,9$ ) als Nebenprodukte isolieren konnten<sup>1)</sup>. Die Ringöffnung des Carbocyclus verläuft dabei nicht über eine alkalikatalysierte Spaltung von **22**, das sich nach Oxidation am  $\alpha$ -C-Atom von **1** gebildet haben könnte, denn vergleichbare Pyridiniumsalze wie **23** und **24** sind gegenüber Alkalieinwirkung stabil. Daher kann die Bildung von **26** nur aus der Pseudobasenform **25** heraus erfolgen, in der die 2- $\alpha$ -Methylenfunktion noch intakt ist.



## Pyridiniumcarbinole 2 als potentielle Zwischenstufen bei der Decker-Oxidation von 1

Bei einer Gegenüberstellung des Reaktionsverhaltens von **1**<sup>1)</sup> und **2** ergeben sich folgende, grundsätzliche Unterschiede:

1. Während z. B. **1c** die Carbonsäure **5c** in bis zu 50proz. Ausbeute liefert, läßt sich diese aus den Ansätzen von **2c** stets nur in Spuren nachweisen. Umgekehrt fehlt die aus **2c** erhaltene  $\alpha$ -Hydroxysäure **12c** im Produktspektrum von **1c**.

2. Die Pyridiniumsalze **1i** und **2i** mit 12-gliedrigem Carbocyclus liefern kein identisches Reaktionsprodukt mehr, das den Rückschluß auf die Beteiligung einer Zwischenstufe **2i** bei der Oxidation von **1i** erlaubt.

Der in Schema 1 aufgezeigte Reaktionsweg gilt demnach nur in den Fällen, in denen die Pyridone **11** und die Carbonsäuren **6** als Oxidationsprodukte von **1**

aufzutreten, also für **1** mit maximal 6-gliedrigem Carbocyclus ( $n = 2,3$ ). Sein Anteil an der Gesamtreaktion ist unter den üblichen Reaktionsbedingungen jedoch insgesamt unbedeutend.

Daß Pyridiniumcarbinole **2** für die Ausbildung von **5** aus **1** keine notwendigen Intermediate darstellen, konnte schließlich auch experimentell nachgewiesen werden. Oxidiert man **1c** als quartäres Hydroxid ohne weiteren Alkalizusatz, so erhält man als einziges Produkt die Carbonsäure **5c**. Dagegen verhält sich das Carbinol **2c** unter den gleichen Bedingungen völlig inert und läßt sich nach der Reaktion quantitativ zurückgewinnen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß es im Verlauf der Decker-Oxidation von 2,3-Cycloalkenopyridinium-Salzen **1** und **2** im Widerspruch zu den seitherigen Erkenntnissen aus der Reihe entsprechender nicht anellierter Verbindungen<sup>2)</sup> bevorzugt zu einer oxidativen Öffnung des Carbocyclus unter simultaner Ausbildung der 2-Pyridonstruktur kommt, wobei das 2- $\alpha$ -C-Atom im Fall von **1** als Carboxyl-, im Fall von **2** jedoch als Aldehydfunktion abgespalten wird.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit und der *Degussa AG*, Hanau, für die Überlassung von Cycloalkenopyridinen.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben und Geräte vgl. Lit.<sup>1)</sup>. — DC: Fließmittel (FM) I: Toluol/Methanol/Aceton/Essigsäure (70:20:5:5); II: Chloroform/Toluol/Ethanol (50:30:20); III: Toluol/Aceton/Ameisensäure (60:39:1).

### *N*-Methylpyridiniumsalze **3** und **4**

Darstellung nach Lit.<sup>1)</sup> aus den jeweiligen Pyridinbasen. *5,6-Dihydro-7H-1-pyridin-7-on*: Darstellung analog Lit.<sup>18)</sup> durch Mangan(IV)-oxid-Oxidation von 6,7-Dihydro-5*H*-1-pyridin-7-ol. Farblose Nadeln, Ausb. 30%, Schmp. 115–117°C (aus Aceton/Cyclohexan) (Lit.<sup>19)</sup> 118–120°C),  $R_F = 0.47$  (FM II).

$C_8H_7NO$  (133.1) Ber. C 72.2 H 5.30 N 10.5 Gef. C 72.0 H 5.40 N 10.3

Quartärisierung mit Methyljodid in siedendem Nitromethan führt zu **3b**.

*6,7-Dihydro-1-methyl-7-oxo-5H-1-pyridiniumiodid (3b)*: Gelbgrüne Plättchen, Ausb. 80%, Schmp. 195–197°C (aus Methanol/Ether). —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]DMSO$ ):  $\delta = 9.15$  (d, 1H, 2-H), 8.90 (d, 1H, 4-H), 8.33 (q, 1H, 3-H), 4.5 (s, 3H,  $CH_3$ ), 3.35 (m, 2H, Ar- $CH_2$ ), 2.92 (m, 2H,  $CH_2CO$ ).

$C_9H_{10}INO$  (275.1) Ber. C 39.3 H 3.66 N 5.1 Gef. C 39.2 H 3.62 N 5.0

*6,7-Dihydro-8(5H)-chinolinon*: Darstellung nach Lit.<sup>18)</sup> durch Mangan(IV)-oxid-Oxidation von 5,6,7,8-Tetrahydro-8-chinolinol. Farblose Rhomben, Ausb. 60%, Schmp. 99.5°C (aus Benzol/Ether) (Lit.<sup>18)</sup> 98–99.5°C, Lit.<sup>20)</sup> 101–102°C),  $R_F = 0.45$  (FM II).

$C_9H_9NO$  (147.2) Ber. C 73.4 H 6.16 N 9.5 Gef. C 73.3 H 6.31 N 9.5

Quartärisierung mit Methyljodid in siedendem Nitromethan führt zu **3c**.

*5,6,7,8-Tetrahydro-1-methyl-8-oxochinoliniumiodid (3c)*: Gelbe Plättchen, Ausb. 89%, Schmp. 170–171°C (aus Ethanol). —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]DMSO$ ):  $\delta = 9.16$  (d, 1H, 2-H), 8.78 (d, 1H, 4-H), 8.3 (q, 1H, 3-H), 4.52 (s, 3H,  $CH_3$ ), 3.25 (t, 2H, Ar- $CH_2$ ), 2.91 (t, 2H,  $CH_2CO$ ), 2.21 („q“, 2H, 6-H).

$C_{10}H_{12}INO$  (289.1) Ber. C 41.5 H 4.15 N 4.8 Gef. C 41.3 H 4.09 N 4.7

*Umsetzung von 3c mit 2 N NaOH:* Die Lösung von 0.50 g (1.7 mmol) **3c** in 50 ml 2 N NaOH wird unter Stickstoff und Lichtabschluß 1 h bei Raumtemp. gerührt. Mit verd. Perchlorsäure wird auf pH 7 eingestellt und die neutrale Lösung zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird zunächst mit Chloroform, dann mit Isopropylalkohol extrahiert. Der ungelöste Rückstand wird in wenig Methanol aufgenommen und durch Zugabe von Ethanol zur Kristallisation gebracht: 0.20 g (65%) farblose Kristalle von **4c**, die auch nach mehrmaligem Umkristallisieren noch unstöchiometrische Mengen Natriumperchlorat enthalten.

*4-(1-Methyl-3-pyridinio)butanoat (4c):* Schmp. 250°C. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 8.91 (s, 1H, überlagert von Pyridin-6'-, 2'-H), 8.81 (d, 1H, 6'-H), 8.45 (d, 1H, 4'-H), 8.01 (t, angespalten zum q, 1H, 5'-H), 4.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.79 („t“, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.86 (m, 4H, [CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>).

*3-(Carboxymethyl)-1-methylpyridiniumiodid (4a · HI):* Farblose Plättchen, an der Luft allmählich gelb, Ausb. 98%, Schmp. 118–119°C (aus Ethanol) (Zers. ab 75°C) (Lit.<sup>21</sup>) 73°C).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>INO<sub>2</sub> (279.1) Ber. C 34.4 H 3.61 N 5.0 Gef. C 34.6 H 3.78 N 5.0

*3-(2-Carboxyethyl)-1-methylpyridiniumiodid (4b · HI):* Die zur Darstellung benötigte 3-(3-Pyridyl)propionsäure erhält man in 90proz. Ausb. durch katalytische Hydrierung von 3-(3-Pyridyl)acrylsäure am Palladium/Kohle-Katalysator. Farblose Prismen, Schmp. 152 bis 153°C (aus Ethanol) (Lit.<sup>22</sup>) 157–158°C), R<sub>F</sub> = 0.32 (FM I). Quartärisierung mit Methyljodid in Aceton führt zu **4b · HI**. Gelbe Kristalle, Ausb. 98%, Schmp. 106–107°C (aus Aceton/Ether). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 9.04 (s, 1H, 2-H), 8.88 (d, 1H, 6-H), 8.52 (d, 1H, 4-H), 8.1 (q, 1H, 5-H), 4.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.88 (m, 4H, Methylen-H).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>INO<sub>2</sub> (293.1) Ber. C 36.9 H 4.09 N 4.9 Gef. C 36.7 H 4.05 N 4.8

#### *Decker-Oxidation der Pyridiniumsalze 3 und 4*

Allgemeine Vorschrift s. Lit.<sup>1)</sup>

##### *Oxidation von 3b*

*Nach Methode A:* 0.47 g (1.7 mmol) **3b**, 2 N NaOH, 8 Äquivv. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Aus der sauren Phase erhält man 0.18 g (60%) eines Gemisches aus **5b** und **6b**. Die dünnschichtdensitometrische Auswertung des sauren Extraktes ergibt für **6b** einen Anteil von 10% am Gemisch aus **5b** und **6b** (λ = 300 nm, FM I). Analytische Daten von **5b** und **6b** s. Lit.<sup>1)</sup>.

##### *Oxidation von 3c*

*Nach Methode A:* 1.73 g (5.8 mmol) **3c**, 2 N NaOH, 8 Äquivv. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Aus dem in 80proz. Ausb. erhaltenen Gemisch aus **5c** und **6c** erhält man durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton/Petrolether (40–60°C) 0.70 g (62%) **5c** und 0.030 g (2.6%) **6c**. Analytische Daten von **5c** und **6c** s. Lit.<sup>1)</sup>. Die dünnschichtdensitometrische Auswertung des sauren Extraktes ergibt für **6c** einen Anteil von 8% am Gemisch aus **5c** und **6c** (λ = 270 nm, FM I). Dieser Anteil erhöht sich bei Oxidation von **3c** nach Methode B auf 12%.

##### *Oxidation von 4a*

*Nach Methode A:* 4.2 g (15 mmol) **4a · HI**, 2 N NaOH, 8 Äquivv. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Extraktion mit Chloroform/Isopropylalkohol/Methanol (9:1:1). Die Basenphase enthält keine Reaktionsprodukte. Die eingengte saure Phase wird in Isopropylalkohol aufgenommen und solange mit Ether/Petrolether (40–60°C) versetzt, bis keine Fällung mehr auftritt. Durch Umkristallisation der ausgefallenen Substanz aus Wasser erhält man **10**.

*Nach Methode C:* 3.0 g (10.7 mmol) **4a · HI**, 20proz. Natronlauge, 3 Äquivv. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Nach 2 h Reaktionszeit ist das Oxidationsmittel verbraucht (Prüfung mit Fe<sup>2+</sup>). Die wäßrige Lösung wird mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und zur Trockne eingengt. Der



Rückstand wird nach Verreiben mit Magnesiumsulfat und Kaliumhydrogensulfat im Soxhlet-Extraktor mit Chloroform extrahiert. Durch Zugabe von Ether zu dem auf 30 ml eingeeengten Extrakt fallen braungelbe Kristalle von **5a** aus. Die Pyridone **6a**, **7** und **10** werden neben restlichem **5a** durch SC der Mutterlauge erhalten (Säule 3 × 26 cm, Elution mit FM I).

**1,2-Dihydro-1-methyl-2-oxo-3-pyridinessigsäure (5a):** Farblose Kristalle, Ausb. 0.39 g (22%), Schmp. 136–138°C (aus Chloroform/Petrolether 40–60°C),  $R_F = 0.24$  (FM I). – IR (KBr): 1730 (CO<sub>2</sub>H), 1640 cm<sup>-1</sup> (C=O, Lactam). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta =$  ca. 12.8–11.3 (br., 1H, CO<sub>2</sub>H), 7.59 (dd, 1H, 6-H), 7.35 (dd, 1H, 4-H), 6.17 (t, 1H, 5-H), 3.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.36 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). – MS:  $m/z = 167$  (M<sup>+</sup>, 11%), 123 (100).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub> (167.2) Ber C 57.5 H 5.43 N 8.4 **5a** Gef. C 57.2 H 5.44 N 8.4

**6a** Gef. C 57.5 H 5.49 N 8.3

**1,6-Dihydro-1-methyl-6-oxo-3-pyridinessigsäure (6a):** Farblose Kristalle, Ausb. 0.070 g (3.9%) = 15% bez. **5a** + **6a**, Schmp. 173–175°C (aus Chloroform/Petrolether 40–60°C),  $R_F = 0.19$  (FM I). – IR (KBr): 1700 (CO<sub>2</sub>H), 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O, Lactam). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta =$  ca. 12.5–11 (br., 1H, CO<sub>2</sub>H), 7.54 (d, 1H, 6-H), 7.32 (dd, 1H, 4-H), 6.33 (d, 1H, 5-H), 3.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.32 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). – MS:  $m/z = 167$  (M<sup>+</sup>, 46%), 122 (100).

**1,6-Dihydro-1-methyl-6-oxo-3-pyridincarbaldehyd (7):** Ölige Substanz, die aufgrund der geringen Mengen nicht von den enthaltenen Verunreinigungen befreit werden kann, Ausb. 0.020 g (1.3%). IR-, Massen- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum enthalten alle Daten von aus **8** unabhängig dargestelltem **7**.

**Decker-Oxidation von 8 nach Methode C:** 3.7 g (14.8 mmol) **8**<sup>23</sup>, 5proz. Natronlauge, 2 Äquivv. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], Extraktion mit Chloroform/Isopropylalkohol/Methanol (8:1:1). Im DC der sauren Phase ist neben vielen Zersetzungsprodukten **10** nachzuweisen. Die eingeeengte Basenphase wird mehrmals aus Benzol/Ether umkristallisiert und anschließend bei 60–65°C/0.8 Torr sublimiert.

**7:** Weißgelbe Kristalle. Ausb. 0.61 g (30%), Schmp. 109–110°C (aus Benzol/Ether) (Lit.<sup>24</sup>) 118.5–120°C),  $R_F = 0.46$  (FM II). – IR (KBr): 1700–1660 cm<sup>-1</sup> br. (CHO und C=O, Lactam). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta =$  9.61 (s, 1H, CHO), 9.01 (d, 1H, 2-H), 8.82 (dd, 1H, 4-H), 6.62 (d, 1H, 5-H), 3.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS:  $m/z = 137$  (M<sup>+</sup>, 100%).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> (137.1) Ber. C 61.3 H 5.14 N 10.2 Gef. C 61.3 H 5.27 N 10.5

**1,6-Dihydro-1-methyl-6-oxo-3-pyridincarbonsäure (10):** Farblose Kristalle, Ausb. 0.23 g (10%) nach Methode A, 0.050 g (3%) nach Methode C. Schmp. 239–240°C (aus Wasser) (Lit.<sup>3</sup>) 238–240°C), Misch.-Schmp. 239°C,  $R_F = 0.31$  (FM I).

#### Oxidation von **4b**

**Nach Methode A:** 4.4 g (15 mmol) **4b** · HI, 2 N NaOH, 6 Äquivv. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Gesamt-ausb. aus der sauren Phase 2.7 g (92%) **5b** + **6b** im Verhältnis 85:15 (dünnsschichtdichtometrisch ermittelt, s. Oxidation von **3b**).

**Nach Methode B:** 4.4 g (15 mmol) **4b** · HI, 20proz. Natronlauge, 3 Äquivv. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Ausb. 2.64 g (90%) **5b** + **6b** im Verhältnis 79:21.

#### N-Methylpyridiniumsalze **2**

Darstellung nach Lit.<sup>1)</sup> aus den jeweiligen Basen durch Methylierung mit Methyljodid in Aceton.

**6,7-Dihydro-7-hydroxy-1-methyl-5H-1-pyridiniumiodid (2b):** Graubraune Kristalle, Ausb. 95%, Schmp. 133–135.5°C (aus Methanol/Ethylacetat). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 8.85 (d, 1H, 2-H), 8.50 (d, 1H, 4-H), 7.99 (q, 1H, 3-H), 6.17 (d, 1H, OH), 5.53 (sext, nach D<sub>2</sub>O-Austausch q, 1H, 7-H), 4.37 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.16 (q, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 2.8–1.9 (m, 2H, 6-H).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>INO (277.1) Ber. C 39.0 H 4.36 N 5.0 Gef. C 39.0 H 4.30 N 5.0

**5,6,7,8-Tetrahydro-8-hydroxy-1-methylchinoliniumiodid (2c):** Gelbgrüne Nadeln, Ausb. 93%, Schmp. 146°C (aus Methanol/Ether). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 8.95 (d, 1H, 2-H), 8.44 (d, 1H, 4-H), 7.97 (q, 1H, 3-H), 5.97 (d, 1H, OH), 5.09 (m, br., s nach D<sub>2</sub>O-Austausch, 1H, 8-H), 4.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.96 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 2.2–1.6 (m, 4H, 6,7-H).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>INO (291.1) Ber. C 41.3 H 4.85 N 4.8 Gef. C 41.2 H 4.90 N 4.6

**5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-Decahydro-14-hydroxy-1-methylcyclododeca[*b*]pyridiniumiodid (2i):** Darstellung aus **17**. Hellgelbe Nadeln, Ausb. 92%, Schmp. 159–161°C (aus Methanol/Ether). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.0 (d, 1H, 2-H), 8.29 (d, 1H, 4-H), 7.87 (q, 1H, 3-H), 5.9–5.6 (m, „d“ nach D<sub>2</sub>O-Austausch, 1H, 14-H), 5.08 (d, 1H, OH), 4.7 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.65–3.05/2.9–2.5 (je m, je 1H, Ar-CH<sub>2</sub>), 2.0–1.2 (m, 16H, Ar-CH<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>8</sub>).

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>INO (375.2) Ber. C 51.2 H 6.98 N 3.7 Gef. C 51.3 H 7.11 N 3.8

### Decker-Oxidation der Pyridiniumsalze 2

Allgemeine Vorschrift s. Lit.<sup>1)</sup>.

#### Oxidation von 2b

Nach Methode A: 2.77 g (10 mmol) **2b**, 2 N NaOH, 8 Äquivv. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Nach Aufarbeitung der Basenphase durch SC (Säule 1.8 × 30 cm; Elution mit Chloroform/Ethanol 9:1) wird als definierte Substanz nur **11b** erhalten. Ausb. 0.41 g (25%). Der saure Extrakt färbt sich beim Einengen schnell tiefschwarz. Im DC erkennt man zwei definierte Flecke für **5b** und **6b**, wobei **5b** deutlich überwiegt. Analytische Daten von **5b**, **6b** und **11b** s. Lit.<sup>1)</sup>.

#### Oxidation von 2c

Nach Methode A: 2.91 g (10 mmol) **2c**, 2 N NaOH, 8 Äquivv. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Durch Umkristallisation der eingeeengten Basenphase aus Methanol/Ether werden 0.090 g (5%) **11c** erhalten. Das nach Einengen der sauren Phase zurückbleibende schwarze Öl wird in wenig Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Ether bis zur beginnenden Trübung versetzt und über Aktivkohle filtriert. Aus dem hellgelben Filtrat scheiden sich beim Einengen gelbbraune Kristalle von **12c** ab. Im DC der sich schnell wieder schwarz färbenden Mutterlauge können **5c** und **6c** nachgewiesen werden.

Nach Methode C: 2.91 g (10 mmol) **2c**, 2 N NaOH, 8 Äquivv. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Aus der Basenphase wird in 15proz. Ausb. **11c** gewonnen. Die saure Phase ist im DC identisch mit dem bei Methode A erhaltenen Extrakt. Analytische Daten von **5c**, **6c** und **11c** s. Lit.<sup>1)</sup>.

**1,2-Dihydro-α-hydroxy-1-methyl-2-oxo-3-pyridinbutansäure (12c):** Farblose Kristalle, Ausb. 0.090 g (4.3%), Schmp. 114°C (aus Ethanol/Ether), R<sub>F</sub> = 0.11 (FM III). — IR (KBr): 3440 (OH), 1725 (CO<sub>2</sub>H), 1640 cm<sup>-1</sup> (C=O, Lactam). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = ca. 9–6 (br., teilweise unter aromat. H, 2H, CO<sub>2</sub>H, OH), 7.33 (m, 2H, 4,6-H), 6.32 (t, 1H, 5-H), 4.06 (t, 1H, CH–OH), 3.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.74 (t, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 2.16–1.87 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CHOH). — MS: m/z = 211 (M<sup>+</sup>, 6%), 123 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (211.2) Ber. C 56.9 H 6.20 N 6.6 Gef. C 56.6 H 6.25 N 6.6

Oxidation von **2i**

Nach Methode A: 3.75 g (10 mmol) **2i**, 2 N NaOH, 12 Äquivv.  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Aus der eingeengten Basenphase erhält man durch Umkristallisieren aus Methanol/Ether **11i**. Die saure Phase liefert nach SC-Aufarbeitung (Säule 2 × 30 cm; Elution mit FM III) die Carbonsäuren **5f, g, h, 12h** und **i**.

**1,2-Dihydro-1-methyl-2-oxo-3-pyridinheptansäure (5f)**: Weißbraune Nadeln, Ausb. 0.020 g (0.8%), Schmp. 99–100°C (aus Chloroform/Ether),  $R_F = 0.28$  (FM III), DC zweimal entwickelt. — IR (KBr): 1725 (CO<sub>2</sub>H), 1645 cm<sup>-1</sup> (C=O, Lactam). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = ca. 7.75–6.8 (br., 1H, CO<sub>2</sub>H), 7.17 (d, 2H, 4,6-H), 6.12 (t, 1H, 5-H), 3.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.35 („quint“, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.73–1.33 (m, 8H, CH<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>). — MS:  $m/z = 237$  (M<sup>+</sup>, 13%), 123 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (237.3) Ber. C 65.8 H 8.07 N 5.9 Gef. C 65.8 H 8.38 N 5.7

**1,2-Dihydro-1-methyl-2-oxo-3-pyridinoctansäure (5g)**: Farblose Nadeln, Ausb. 0.012 g (0.5%), Schmp. 75.5–77°C (aus Methanol/Ether/Petrolether 40–60°C),  $R_F = 0.30$  (FM III), DC zweimal entwickelt. — IR (KBr): 1720 (CO<sub>2</sub>H), 1645 cm<sup>-1</sup> (C=O, Lactam). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = ca. 8.25–7.5 (br., 1H, CO<sub>2</sub>H), 7.19 (d, 2H, 4,6-H), 6.12 (t, 1H, 5-H), 3.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.43 („quint“, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 1.77–1.35 (m, 10 H, CH<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>). — MS:  $m/z = 251$  (M<sup>+</sup>, 7%), 123 (100).

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> (251.3) Ber. C 66.9 H 8.42 N 5.3 Gef. C 67.0 H 8.59 N 5.4

**1,2-Dihydro-1-methyl-2-oxo-3-pyridinnonansäure (5h)**: Farblose Nadeln, Ausb. 0.25 g (9.4%), Schmp. 81–82°C (aus Methanol/Ether/Petrolether 40–60°C),  $R_F = 0.32$  (FM III), DC zweimal entwickelt. — IR (KBr): 1715 (CO<sub>2</sub>H), 1645 cm<sup>-1</sup> (C=O, Lactam). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.1 (s, 1H, CO<sub>2</sub>H), 7.24 (d, 2H, 4,6-H), 6.17 (t, 1H, 5-H), 3.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.43 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>), 2.01–1.1 (m, 12H, CH<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>). — MS:  $m/z = 265$  (M<sup>+</sup>, 5%), 123 (100).

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub> (265.4) Ber. C 67.9 H 5.28 N 8.7 Gef. C 67.8 H 5.33 N 8.9

**5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-Decahydro-14-hydroxy-1-methylcyclododeca[b]pyridin-2(1H)-on (11i)**: Farblose Kristalle, Ausb. 0.48 g (18%), Schmp. 191°C (aus Methanol/Ether),  $R_F = 0.5$  (FM II). — IR (KBr): 3240 br. (OH), 1640 cm<sup>-1</sup> (C=O, Lactam). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.09 (d, 1H, 4-H), 6.38 (d, 1H, 3-H), 5.25 (m, „d“ nach D<sub>2</sub>O-Austausch, 1H, 14-H), 3.73 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.63 (d, 1H, OH), 2.66 (m, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 2.38–1.25 (2 m, überlagert, 2H/14H, ArCH<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>8</sub>). — MS:  $m/z = 263$  (M<sup>+</sup>, 75%), 122 (100).

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub> (263.4) Ber. C 73.0 H 9.57 N 5.3 Gef. C 72.9 H 9.51 N 5.3

**1,2-Dihydro-α-hydroxy-1-methyl-2-oxo-3-pyridinnonansäure (12h)**: Bräunliche Kristalle, die wegen der geringen Menge nicht weiter gereinigt werden konnten, Ausb. 0.01 g (0.4%), Schmp. 105–109°C (aus Ethanol/Ether),  $R_F = 0.14$  (FM III), DC zweimal entwickelt. — IR (KBr): 3490 (OH), 1710 (CO<sub>2</sub>H), 1640 cm<sup>-1</sup> (C=O, Lactam). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>5</sub>]Pyridin): δ = 8.04 (br. s, 2H, CO<sub>2</sub>H, OH), 7.20 („m“, 2H, 4,6-H), 6.03 (t, 1H, 5-H), 4.69 (t, 1H, CH–OH), 3.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.66 („t“, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 2.10 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CHOH), 1.91–1.22 (m, 10H, CH<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>). — MS:  $m/z = 281$  (M<sup>+</sup>, 5%), 123 (100).

**1,2-Dihydro-α-hydroxy-1-methyl-2-oxo-3-pyridindecansäure (12i)**: Farblose Nadeln, Ausb. 0.27 g (9%), Schmp. 116–117°C (aus Methanol/Ether),  $R_F = 0.17$  (FM III), DC zweimal entwickelt. — IR (KBr): 3550 (OH), 1715 (CO<sub>2</sub>H), 1640 cm<sup>-1</sup> (C=O, Lactam). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>5</sub>]Pyridin): δ = ca. 9.2 (br. s, 2H, CO<sub>2</sub>H, OH), 7.34 („m“, 2H, 4,6-H), 6.03 (t, 1H, 5-H),

4.69 (t, 1H, CH—OH), 3.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.67 (t, 2H, Ar—CH<sub>2</sub>), 2.11 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CHOH), 1.93–1.27 (m, 12H, CH<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>). — MS:  $m/z$  = 295 ( $M^+$ , 5%), 123 (100).

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub> (295.4) Ber. C 65.1 H 8.53 N 4.7 Gef. C 65.1 H 8.48 N 4.8

**Darstellung des Carbinols 17:** Eine Lösung von 21.7 g (0.10 mol) 2,3-Cyclododecenopyridin **13** in 100 ml Eisessig wird mit 10 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 70–80°C 1 h erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird erneut 1 h erhitzt und die Lösung nach einer dritten Zugabe von 20 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 12 h bei 70–80°C gehalten. Nach dieser Reaktionszeit ist im DC keine Ausgangsverbindung mehr nachweisbar. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und das gebildete *N*-Oxid **14** mit 150 ml Acetanhydrid während 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Acetanhydrids durch Vakuumdestillation wird der Rückstand, der neben wenig **14** den Ester **16** und das Olefin **15** enthält, in verd. Natronlauge aufgenommen und die Lösung mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Die getrocknete und eingeeengte Chloroformphase wird mit 200 ml 2 N NaOH 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Etherextraktion der alkalischen Lösung, Trocknen und Einengen der organischen Phase erhält man 16 g eines Gemisches aus **15** und **17**. Bei der Kristallisation aus Methanol fallen 5.0 g **17** in analysenreiner Form aus. Aus dem eingeeengten Filtrat scheiden sich nach Aufnahme in absol. Ethanol auf Zusatz von Perchlorsäure 3.0 g **15**-Hydroperchlorat ab. Nachdem aus der Mutterlauge erneut die Basen freigesetzt wurden, wird das restliche Substanzgemisch durch SC aufgetrennt (Säule 4 × 100 cm, Elution mit Chloroform/Ethylacetat 7:3:1).

**5,6,7,8,9,10,11,12-Octahydrocyclododeca[b]pyridinium-perchlorat (15 · HClO<sub>4</sub>):** Farblose Plättchen, Base: gelbes, nicht kristallisierendes Öl, Ausb. 8.8 g (28%), Schmp. 134–135°C (aus Ethanol),  $R_F$  (Base) = 0.61 (FM II). — IR (KBr): 1655, 1625 cm<sup>-1</sup> (C=C, Olefin). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = ca. 11–12 (br., 1H, NH), 8.63 (d, 1H, 2-H), 8.44 (d, 1H, 4-H), 7.9 (m, 1H, 3-H), 6.92 (br. „s“, 2H, CH=CH), 2.92 (m, 2H, Ar—CH<sub>2</sub>), 2.45 (m, 2H, 12-H), 2.0–1.0 (m, 12H, Ar—CH<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>). — MS:  $m/z$  = 215 ( $M^+$  Base, 30%), 130 (100).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>ClNO<sub>4</sub> (315.8) Ber. C 57.0 H 7.02 N 4.4 Gef. C 57.0 H 7.08 N 4.4

**5,6,7,8,9,10,11,12,13,14-Decahydrocyclododeca[b]pyridin-14-ol (17):** Farblose Nadeln, Ausb. 9.6 g (41%), Schmp. 85–87°C (aus Methanol),  $R_F$  = 0.61 (FM II). — IR (KBr): 3300 cm<sup>-1</sup> br. (OH). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.46 (dd, 1H, 2-H), 7.55 (dd, 1H, 4-H), 7.17 (q, 1H, 3-H), 5.1 (m, 1H, 14-H), 4.2–3.5 (br., 1H, OH), 2.9–2.2 (m, 2H, Ar—CH<sub>2</sub>), 2.0–1.0 (m, 16H, Ar—CH<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>8</sub>). — MS:  $m/z$  = 233 ( $M^+$ , 17%), 93 (100).

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NO (233.3) Ber. C 77.2 H 9.93 N 6.0 Gef. C 77.4 H 10.24 N 6.0

**Darstellung der Fluorsulfonate 23 und 24:** Die Lösung von 10 mmol der jeweiligen Pyridinbase in 50 ml absol. Ether wird mit 12 mmol frisch destilliertem Fluorsulfonsäure-methylester versetzt. Es wird 1 h unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene Fluorsulfonat wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und umkristallisiert.

**2-(Cyanmethyl)-1-methylpyridinium-fluorsulfonat (23):** Braungelbe Plättchen, Ausb. quantitativ, Schmp. 124–125°C (aus Ethanol). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 9.1 (d, 1H, 6-H), 8.65 (t, 1H, 4-H), 8.17 („d“, 2H, 3,5-H), 4.83 (s, 2H, CH<sub>2</sub>CN), 4.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (232.2) Ber. C 41.4 H 3.91 N 12.1 Gef. C 41.2 H 4.02 N 12.0

**2-(Chlormethyl)-1-methylpyridinium-fluorsulfonat (24):** Farblose Nadeln, Ausb. quantitativ, Schmp. 107–108°C (aus Ethanol). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 9.15 (dd, 1H, 6-H), 8.64 (t, 1H, 4-H), 8.25 (m, 2H, 3,5-H), 5.32 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 4.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>ClFNO<sub>3</sub>S (241.7) Ber. C 34.8 H 3.73 N 5.8 Gef. C 35.1 H 4.06 N 5.8

- <sup>1)</sup> 10. Mitteilung über die Decker-Oxidation 2-substituierter *N*-Alkylpyridiniumverbindungen; 9. Mitteil.: G. von der Lippe und H. Weber, Chem. Ber. **118**, 3429 (1985).
- <sup>2)</sup> H. Weber, Arch. Pharm. (Weinheim) **308**, 331 (1975).
- <sup>3)</sup> H. Möhrle und H. Weber, Chem. Ber. **104**, 1478 (1971).
- <sup>4)</sup> T. Fujii, T. Hiraga und M. Ohba, Chem. Pharm. Bull. **29**, 2503 (1981).
- <sup>5)</sup> S. Golding und A. R. Katritzky, Can. J. Chem. **43**, 1250 (1965).
- <sup>6)</sup> G. Kobayashi und S. Furukawa, Chem. Pharm. Bull. **1**, 347 (1953).
- <sup>7)</sup> V. Boekelheide und W. J. Linn, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1286 (1954).
- <sup>8)</sup> O. H. Bulitt jr. und J. T. Maynard, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1370 (1954).
- <sup>9)</sup> H. Weber, Arch. Pharm. (Weinheim) **308**, 325 (1975).
- <sup>10)</sup> R. A. Abramovitch und A. R. Vinutha, J. Chem. Soc. B **1971**, 131.
- <sup>11)</sup> J. B. Conant, J. G. Aston und C. O. Tongberg, J. Am. Chem. Soc. **52**, 407 (1930).
- <sup>12)</sup> P. T. Speakman und W. A. Waters, J. Chem. Soc. **1955**, 40.
- <sup>13)</sup> G. D. Allen und W. A. Waters, J. Chem. Soc. **1956**, 1132.
- <sup>14)</sup> H. Möhrle, D. Schüttenhelm und E. Federolf, Arch. Pharm. (Weinheim) **305**, 587 (1972).
- <sup>15)</sup> H. Auterhoff und H. J. Flach, Arch. Pharm. (Weinheim) **295**, 460 (1962).
- <sup>16)</sup> H. Weber, Arch. Pharm. (Weinheim) **309**, 396 (1976).
- <sup>17)</sup> P. Nesvadba und J. Kuthan, Collect. Czech. Chem. Commun. **48**, 511 (1983).
- <sup>18)</sup> T. L. Lemke, T. W. Shek, L. A. Cates und L. K. Smith, J. Med. Chem. **20**, 1351 (1977).
- <sup>19)</sup> D. Binder, Monatsh. Chem. **105**, 179 (1974).
- <sup>20)</sup> A. Jössang-Yanagida und C. Gansser, J. Heterocycl. Chem. **15**, 249 (1978).
- <sup>21)</sup> M. Kurihara, M. Kamachi und J. K. Stille, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **11**, 587 (1973).
- <sup>22)</sup> R. S. Livshib, R. S. Estigneeva, M. S. Bainova und N. A. Preobrazkenskii, J. Gen. Chem. USSR **21**, 1360 (1951).
- <sup>23)</sup> G. M. Steinberg, E. J. Poziomek und B. E. Hackley jr., J. Org. Chem. **26**, 368 (1961).
- <sup>24)</sup> Ya. L. Goldfarb und V. V. Kiseleva, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk **1960**, 565 [Chem. Abstr. **54**, 22694e (1960)].

[349/84]