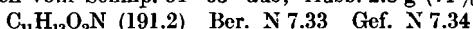


Ringspaltung mit Benzoylchlorid und Natronlauge

[α -Benzamino-äthyl]-methyl-keton: 2 g 4,5-Dimethyl-oxazol wurden in 50 ccm Wasser aufgelöst und unter starkem Rühren innerhalb einer halben Stunde abwechselnd kleine Mengen 10-proz. Natronlauge und Benzoylchlorid (insgesamt 35 ccm Lauge und 5 g Benzoylchlorid) zugegeben. Anschließend wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit Benzol ausgeschüttelt, mit Tierkohle behandelt und abfiltriert. Aus dem erkaltenen Filtrat fallen nach Zugabe von Petroläther weiße Nadelchen vom Schmp. 64–65° aus; Ausb. 2,8 g (71% d. Th.).



Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazen des Ketons schmilzt in Übereinstimmung mit der Literatur bei 199°

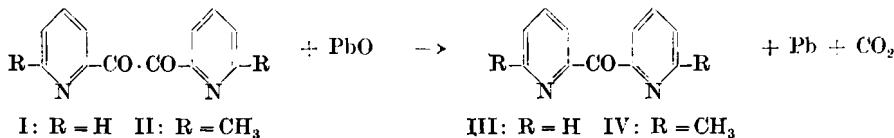
**18. Wilhelm Mathes und Walter Sauermilch: Notiz über
Bis-[α -pyridyl]-ketone**

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

(Eingegangen am 3. Juli 1952)

Durch Umsetzung von Pyridinen mit Bleioxyd in der Hitze werden unter Kohlendioxyd-Abspaltung Bis-[α -pyridyl]-ketone erhalten.

Bei Versuchen zur Aufspaltung von α -Pyridoin in 2 Moleküle Pyridin-aldehyd-(2) prüften wir die Einwirkung verschiedener Metallocoxyde auf Pyridoin beim Erhitzen und stellten hierbei die Bildung von geringen Mengen Aldehyd neben Pyridinbasen fest, ohne daß es indessen lohnend erschien, diese aus dem Gemisch herauszupräparieren. Mit besserem Erfolg verlief aber die Umsetzung von α -Pyridil mit Bleioxyd, die eine Bildung des noch nicht bekannten heterocyclischen Analogons des Benzophenons, des Bis-[α -pyridyl]-ketons, erhoffen ließ. Die entsprechende Reaktion in der Benzol-Reihe, nämlich die Bildung von Benzophenon beim Überleiten von verdampftem Benzil über erhitzen Bleioxyd, wurde von M. Wittenberg und V. Meyer¹⁾ beschrieben. In dieser Form konnte aber im Falle des α -Pyridils nicht verfahren werden, weil es nicht ohne Zersetzung verdampft werden kann. Wir mischten daher das Bleioxyd mit dem Pyridil und erhitzten das Gemisch. Auf diese Weise erhielten wir aus I das Bis-[α -pyridyl]-keton(III), aus II das Bis-[6-methyl-pyridyl-(2)]-keton(IV). Daneben war die Entstehung von Kohlendioxyd und metallischem Blei zu beobachten, so daß die Reaktion offenbar nach dem Schema



verläuft. Bewiesen wird die Konstitution von III bzw. IV außer durch die Elementaranalyse auch durch das Verhalten bei der Alkalispaltung; beim Erhitzen von I mit der gleichen Menge Kaliumhydroxyd wurde Pyridin neben Picolinsäure, aus II α -Picolin neben Methylpicolinsäure erhalten.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 501 [1883].

Beschreibung der Versuche

Bis-[α -pyridyl]-keton(III) aus α -Pyridil(I): 21.2 g Pyridil wurden mit 22.3 g Bleioxyd in der Reibschale innig vermischt. Das Gemisch wurde in einem Claisen-Säbelkolben zunächst so lange im Ölbad bei 140° unter häufigem Umrühren erhitzt, bis die anfänglich lebhafte Entwicklung von Kohlendioxyd beendet war. Die Masse schmolz schon unterhalb des Schmelzpunktes von Pyridil (155°) und nahm eine dunkelrotbraune Färbung an. Danach wurde das Reaktionsgemisch bei 3 Torr destilliert. Es wurde ein bei 160° übergehendes helles Destillat erhalten, das beim Abkühlen blaßgelb erstarrte; Ausb. an Keton III 4.5 g. Aus Benzin farblose, äußerst leicht in Wasser lösliche Kristalle von brennendem Geschmack; Schmp. 54°.

$C_{11}H_8ON_2$ (184.2) Ber. C 71.72 H 4.38 N 15.21
Gef. C 71.99, 72.13 H 4.32, 4.33 N 14.98, 15.12

Beim Erhitzen des Ketons mit der gleichen Menge gepulvertem Kaliumhydroxyd entsteht ein Destillat von Pyridin. In dem vorsichtig neutralisierten Rückstand fällt auf Zusatz von Kupferacetat-Lösung das blauviolette Kupfersalz der Picolinsäure aus.

Das Keton III bildet ein Hydrochlorid vom Schmp. 154° (Zers.) sowie ein Pikrat vom Schmp. 180–181°.

Bis-[6-methyl-pyridyl-(2)]-keton (IV) aus 6,6'-Dimethyl- α -pyridil (II): 15 g 6,6'-Dimethyl- α -pyridil (II) und 19.5 g Bleioxyd wurden vermischt und innerhalb 20 Min. auf 120° erhitzt. Bei dieser Temperatur begann die CO₂-Entwicklung. Innerhalb weiterer 20 Min. wurde die Temperatur langsam auf 147° gesteigert und so lange auf dieser Höhe gehalten, bis auch nach Evakuierung keine CO₂-Entwicklung mehr festzustellen war. Hieran schloß sich eine Vak.-Destillation des Reaktionsgemisches, die bei etwa 2 Torr ein bei 152–156° übergehendes gelbes Öl ergab, das nach kurzer Zeit zu Nadeln erstarrte. Aus Ligroin erhielt man 2.5 g Keton IV in farblosen Nadeln vom Schmp. 62.5°.

$C_{13}H_{12}ON_2$ (212.2) Ber. C 73.56 H 5.70 N 13.20 Gef. C 73.76 H 5.77 N 13.01

19. Kurt Heyns und Wolfgang Koch: Oxydative Umwandlungen an Kohlenhydraten, VI. Mitteil.: Katalytische Oxydation von *d*-Glucosamin zu *d*-Glucosaminsäure*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 3. Juli 1952)

Bei Anwesenheit eines Platin-Katalysators läßt sich *d*-Glucosamin in 37-proz. Ausbeute bei p_H 7 zu *d*-Glucosaminsäure oxydieren. Zur Oxydation von *N*-Acetyl-*d*-glucosamin läßt sich das Verfahren nicht anwenden.

Für synthetische Arbeiten benötigten wir größere Mengen an Glucosaminsäure. Ihre übliche Darstellung durch Oxydation von Glucosamin-hydrochlorid mit gelbem Quecksilberoxyd und anschließende Zersetzung des gebildeten Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff¹) verläuft nur mit geringen und unterschiedlichen Ausbeuten und führt außerdem zu Produkten, die mit schwer abtrennbaren Schwefelverbindungen verunreinigt sind. Versuche, die Oxydation in Analogie zur Gluconsäure-Darstellung aus der Aldose mittels Broms und Alkalies durchzuführen, verliefen noch unbefriedigender, da der oxydative Angriff offensichtlich bevorzugt an der Aminogruppe erfolgt und eine vorherige Acetylierung und Abspaltung des Acetys nach der Oxydation umständlich ist und die Ausbeuten

*) V. Mitteil.: K. Heyns u. W. Stein, Liebigs Ann. Chem. 558, 194 [1947].

¹) P. Pringsheim u. G. Ruschmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 680 [1915].