

gedampft. Das zurückbleibende Tetraacetat wird wie unter a) i. Hochvak. destilliert. Ausb. 4.75 g (71% d. Th.), farbloser Sirup, $[\alpha]_D^{20}$: +64.4° ($c = 2.38$, in Methanol).

$C_{13}H_{18}O_9$ (318.3) Ber. C 49.04 H 5.70 Gef. C 49.24 H 5.71

c) 2.0 g reine 5-Acetyl-D-lyxofuranose ($[\alpha]_D^{20}$: +0.3°, Endwert nach 75 Min., $c = 1.85$, in Methanol) werden mit 8.0 ccm Pyridin und 4.0 ccm Acetanhydrid 24 Std. bei 20° acetyliert. Dann gibt man 20 ccm Methanol hinzu, verdünnt nach 45 Min. mit 100 ccm Chloroform, wäscht wie üblich neutral, trocknet und dampft ein. Der Rückstand wird in 60 ccm Methanol aufgenommen, mit Aktivkohle geklärt, filtriert, i. Vak. zum Sirup eingengt, i. Hochvak. bei 60° über Diphosphorpentoxyd getrocknet. Ausb. 3.04 g (92% d. Th.), farbloser Sirup, $[\alpha]_D^{20}$: +28.4° ($c = 2.04$, in Methanol).

$C_{13}H_{18}O_9$ (318.3) Ber. C 49.04 H 5.70 Gef. C 49.00 H 5.82

8. 1-Chlor-2,3,5-triacetyl-lyxofuranose: 2.5 g reine Tetraacetyl- α,β -D-lyxofuranose werden mit 25 ccm bei +10° mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther 4 Tage bei 0° aufbewahrt. Dann engt man die Lösung bei einer Badtemp. von 20° i. Vak. zu einem Sirup ein, löst diesen in 10 ccm Benzol und engt wieder i. Vak. ein. Der erhaltene, schwach gelbe Sirup zeigt eine spezif. Drehung von etwa +80° ($c = 2.41$, in Chloroform). Die Substanz zersetzt sich sehr schnell unter Abgabe von Chlorwasserstoff.

9. Tetraacetyl- α -D-lyxofuranose: 0.83 g reine Tetraacetyl- α,β -D-lyxofuranose mit $[\alpha]_D^{20}$: +64.4° in Methanol werden in einem Lösungsmittelsystem, wie es unter 4b) beschrieben ist, in einer 25-stufigen Verteilungsbatterie nach L. C. Craig⁸⁾ einer Verteilung unterworfen. Bei einem Volumenverhältnis $V' = 1$ wird zunächst wie üblich der Grundprozeß mit 24 Verteilungsschritten und anschließend eine Nachfraktionierung mit Hilfe des Kreislaufverfahrens^{8,13)} durchgeführt, indem die Oberphasen, die das Element 24 jeweils verlassen, wieder in das Element 0 gegeben werden. Nach insgesamt 40 Verteilungsschritten dampft man die Lösungen in den einzelnen Elementen ein, trocknet die sirupösen Substanzen i. Hochvak. und bestimmt die spezif. Drehungen. Die Fraktionen 15–24 enthalten 0.35 g Tetraacetyl- α -D-lyxofuranose, $[\alpha]_D^{20}$: +74.4 ± 0.8° in Methanol, $[\alpha]_D^{20}$: +73.0 ± 0.7° in Chloroform.

215. Wilhelm Mathes und Walter Sauermilch: Über einige Beobachtungen in der Gruppe der Pyridinaldehyde

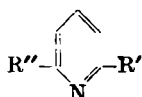
[Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. F. Raschig GmbH, Ludwigshafen a. Rhein]

(Eingegangen am 13. März 1956)

Darstellung und Eigenschaften des 6-Hydroxymethyl-pyridin-aldehyds-(2), des Pyridin-aldehyd-(4)-oxalats sowie einiger Cyanhydrine aus Pyridinaldehyden werden beschrieben.

A. 6-Hydroxymethyl-pyridin-aldehyd-(2)

Bei der Hydrierung von Pyridin-dialdehyd-(2.6) (I) zum entsprechenden Dicarbinol (II) hofften wir, auch den 6-Hydroxymethyl-pyridin-aldehyd-(2) (III) erhalten zu können. Dies gelang uns auf diesem Wege auch dann nicht,



I: $R' = R'' = \text{CHO}$

II: $R' = R'' = \text{CH}_2\text{OH}$

III: $R' = \text{CHO}; R'' = \text{CH}_2\text{OH}$

wenn wir die Hydrierung nach der Absorption von einem Mol. Wasserstoff unterbrechen. Stets wurde dabei das Dicarbinol gebildet. Nach dessen Abtrennung verblieb allerdings ein Anteil als sirupöser Rückstand, aus dem nur

in einem Falle eine geringe Menge kristallisierter Substanz gewonnen wurde, die ihren Eigenschaften nach die Verbindung III sein konnte.

Da sich nach S. Astin, A. C. C. Newman und H. L. Riley¹⁾ sowie nach F. Weygand, Kl. G. Kückel und D. Tietjen²⁾ primäre Alkoholgruppen als Substituenten an aromatischen Ringen mit gutem Erfolg mittels Selendioxyds zu Aldehydgruppen oxydieren lassen, versuchten wir, auf diesem Weg zu der gesuchten Verbindung III zu gelangen. Wir gingen also vom Dicarbinol II aus, wendeten die zur Oxydation einer $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe nötige Menge Selendioxyd an und erhielten tatsächlich ohne Schwierigkeit und sogar in befriedigender Ausbeute das Aldehyddicarbinol III. Die neue Verbindung fiel zunächst als farbloses Destillat an, das nach eintägigem Stehenlassen zu einem spröden Glas erstarrt war. Nach Sublimation i. Hochvak. bildeten sich farblose Nadeln vom Schmp. 52° . Sowohl das Glas wie das Sublimat zeigten bei Röntgenaufnahmen Interferenzen ein und desselben Kristallgitters. Die Konstitution III wurde durch Oxydation mit Hydroperoxyd bewiesen, die zu der früher von uns beschriebenen³⁾ Hydroxymethyl-picolinsäure führte, aus der auch die *N*-Oxydverbindung zu erhalten war.

Der Carbinolaldehyd III ging bei der Einwirkung von Kaliumcyanidlösung in ein leuchtend rotes Pyridoin vom Schmp. 187° über. Oxydierte man dieses mit Salpetersäure, so entstand eine farblose Verbindung vom Schmp. 130° , deren Verbrennungswerte auf das entsprechende Pyridil hindeuten, bei dem jedoch die beiden $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen mit Salpetersäure verestert sind.

In der Benzolreihe scheint es ein direktes Analogon zu III bisher nicht zu geben.

B. Über die Einwirkung von Oxalsäure auf Pyridin-aldehyd-(4)

Pyridin-aldehyd-(4) bildet mit Oxalsäure in wäßriger oder alkoholischer Lösung schwerlösliche Oxalate, die in Form farbloser Kristalle nach Vermischen nicht zu verdünnter Lösungen der Komponenten ausfallen. Von dem angewendeten alkoholischen oder wäßrigen Lösungsmittel geht jeweils ein Mol. mit in das Molekül des Oxalats ein, so daß zum Beispiel folgende Oxalate entstanden, deren Molekulargewicht durch Titration mit $n/_{10}$ NaOH bestimmt wurde:

	Formel	Schmp.	ber.	gef.
IVa	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	132°	197	190
IVb	$\text{IVa} + \text{H}_2\text{O}$	132°	215	215
IVc	$\text{IVa} + \text{CH}_3\text{OH}$	$112-118^\circ$	229	227
IVd	$\text{IVa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$105-118^\circ$	243	241
IVe	$\text{IVa} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$90-118^\circ$	257	254

¹⁾ J. chem. Soc. [London] **1933**, 391. ²⁾ Chem. Ber. **83**, 394 [1950].

³⁾ W. Mathes, W. Sauermilch u. Th. Klein, Chem. Ber. **86**, 584 [1953].

Die Oxalate IVa–IVe sind ineinander überführbar. Kristallisiert man irgendeines der „Alkohol-oxalate“ aus Wasser um, so erhält man in allen Fällen die Verbindung IVb, die ihrerseits durch Wasserentzug (in der Trockenpistole über siedendem Chloroform und vorgelegtem Diphosphorpentoxyd) in die Verbindung IVa übergeführt werden kann. Weiterhin sind die Alkohole in den Verbindungen IVc–IVe austauschbar. Das Äthanol- oder Propanolprodukt geht, aus Methanol umkristallisiert, in das Methanolprodukt IVc über. Die Schmelzpunktsangaben bedeuten keine Schmelzpunkte im strengen Sinn, sondern Zersetzungstemperaturen, bei denen offenbar der Alkohol aus den Verbindungen entweicht. Die Oxalate sind daher nicht durch Schmelzpunkte identifizierbar, sondern, wie die Tafel zeigt, nur durch die titrierten Molekulargewichtswerte, in welchen die je nach der Art des Lösungsmittels unterschiedlichen Molekulargewichte zum Ausdruck kommen. Es dürfte interessant sein festzustellen, in welcher Weise die Lösungsmittelmoleküle in den Kristallen eingebaut sind. Es sei daran erinnert, daß Pyridin-aldehyd-(4) mit Wasser ein kristallisiertes Hydrat⁴⁾, mit Alkoholen kristallisierte Alkoholate bildet.

Wäßrige Lösungen der Oxalate reagieren stark sauer; p_H etwa 2.5. Gesättigte wäßrige Lösungen von IVb enthielten

bei Temp.	0°	20°	31°	42°	70°
% Oxalat	7.1	9.2	13.2	17.8	50.0

Die Oxalatlösungen zeigen alle Aldehydreaktionen, insbesondere reduzieren sie auch ammoniakalische Silbernitratlösung. Durch Neutralisieren wäßriger Oxalatlösung mit Alkali entsteht freies Pyridin-aldehyd-(4)-hydrat. Folgende Löslichkeitsverhältnisse der Oxalate wurden vergleichsweise festgestellt:

Löslichkeit in % bei 20°				
IVa	IVb	IVc	IVd	IVe
in Wasser		Methanol	Äthanol	Propanol
9.2	10.4	6.1	3.2	0.4

Die hier mitgeteilten Eigenschaften der Oxalate des Pyridin-aldehyds-(4) sind insofern bemerkenswert, als man sich in manchen Fällen ihrer bedienen kann, um z. B. Pyridin-aldehyd-(4) aus Mischungen mit Basen oder andern Aldehyden abzuscheiden, oder Umsetzungen vorzunehmen, bei denen die Verwendung des freien Aldehyds nicht zweckmäßig ist, z. B. zur Darstellung des Cyanhydrins aus Pyridin-aldehyd-(4)-oxalat und Kaliumcyanidlösung (s. a. Abschnitt C).

C. Über die Einwirkung von Kaliumcyanid auf Pyridinaldehyde

Die Darstellung von Cyanhydrinen aus den Hydrogensulfitverbindungen der Aldehyde nach H. Bucherer und A. Grolée⁵⁾ ist von G. Treuge⁶⁾ auf Pyridin-aldehyd-(3) angewendet worden. Von allen übrigen Pyridin-

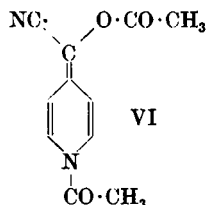
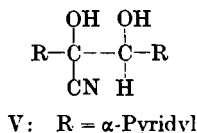
⁴⁾ W. Mathes u. W. Sauermilch, Chem. Ber. 85, 1008 [1952].

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 1224 [1906].

⁶⁾ Dissertat. Berlin 1938.

aldehyden sind die Cyanhydrine anscheinend noch nicht beschrieben worden. Wir haben versucht, diese Lücke auszufüllen und haben den Weg beschritten, die gut zugänglichen Hydrochloride der Pyridinaldehyde in wäßriger Lösung mit Kaliumcyanid umzusetzen.

Hierbei erhielt man im Falle des Pyridin-aldehyds-(2) das normale Cyanhydrin als farblose Verbindung vom Schmp. 88°, das sich mit Acetanhydrid in eine farblose Acetylverbindung vom Schmp. 47° umwandeln ließ. Je nach den Reaktionsbedingungen konnte aber aus Pyridin-aldehyd-(2) und Kaliumcyanid auch noch eine weitere Cyanhydrinverbindung (Zers.-P. 133°) erhalten werden. Die Verbrennungswerte dieses Derivates stimmten auf die Formel einer aldolartigen Verbindung von 1 Mol. Cyanhydrin mit 1 Mol. Aldehyd (V).



Bei der Acyloinkondensation von Benzaldehyd wird ein intermediär auftretendes, analog zusammengesetztes aldolartiges Kondensationsprodukt angenommen⁷⁾. Offensichtlich ist die Existenz des freien Aldolcyanhydrins im vorliegenden Falle begünstigt durch die beim Pyridoin bewiesene Wasserstoffbrückenbildung der OH-Gruppen zum Kernstickstoff. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch unsere weitere Beobachtung, daß das oben erwähnte normale Cyanhydrin des Pyridin-aldehyds-(2) sich mit einem Molekül Pyridin-aldehyd-(2) unter beträchtlicher Erwärmung in das Aldolcyanhydrin V umwandeln ließ. Das Cyanhydrin des Pyridin-aldehyds-(2) addierte aber nicht nur Pyridin-aldehyd-(2) sondern auch z. B. Benzaldehyd oder Salicylaldehyd, nicht so leicht Pyridin-aldehyd-(3). Vielleicht sind diese Beobachtungen geeignet, den Chemismus der Pyridoinbildung zu erhellen, denn wir konnten nun auch feststellen, daß sowohl das normale wie auch das Aldolcyanhydrin beim Erhitzen mit Wasser, oder schneller mit Natriumcarbonatlösung, unter Blausäureabspaltung in das bekannte α -Pyridoin übergingen, was gleichzeitig ja auch beweisend für seine Formulierung als Cyanhydrin sein dürfte.

Überraschenderweise konnten wir vom Pyridin-aldehyd-(4) nur das Aldol-, nicht dagegen das normale Cyanhydrin gewinnen^{*)}. Bei der Behandlung von Pyridin-aldehyd-(4)-aldolcyanhydrin mit heißem Acetanhydrid erfolgte eine vom gewohnten Reaktionsverlauf abweichende Acetylierung, die zu einem gelben, in schillernden Blättchen kristallisierenden Derivat vom Schmp. 163°

⁷⁾ Vergl. z. B. L. F. Fieser u. M. Fieser, Lehrbuch d. organ. Chemie, S. 794; Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1954.

^{*)} Anm. b. d. Korr.: Das einfache Cyanhydrin des Pyridin-aldehyds-(4) konnte inzwischen aus dem Aldehyd mit überschüssiger wasserfreier Blausäure als farblose Verbindung vom Schmp. 103° erhalten werden.

führte, dem nach den Verbrennungswerten möglicherweise eine chinoide Struktur entsprechend Formel VI zukommt. Für diese Annahme spricht neben der gelben Farbe auch die Feststellung, daß die Verbindung kein Pikrat bildet.

Es wurden noch weitere Cyanhydrine und Acetylderivate derselben hergestellt. 6-Methyl-pyridin-aldehyd-(2) setzte sich zu einem farblosen normalen Cyanhydrin vom Zers.-P. 131–134° um, sein Acetylderivat hatte den Schmp. 62°. 4-Methyl-pyridin-aldehyd-(2) ergab ein normales farbloses Cyanhydrin vom Schmp. 102°, sein Acetylderivat schmolz bei 68.5°. 4,6-Dimethyl-pyridin-aldehyd-(2) bildete ein farbloses Cyanhydrin vom Zers.-P. ca. 130°, während sein Acetylderivat den Schmp. 50.5° zeigte. Alle diese Verbindungen sind thermolabil und alkaliempfindlich, jedoch in umkristallisiertem, trockenem Zustand einige Zeit haltbar. Über die alkalische und saure Verseifung der Cyanhydrine werden wir später berichten.

Beschreibung der Versuche

6-Hydroxymethyl-pyridin-aldehyd-(2) (III) aus 2,6-Bis-hydroxymethyl-pyridin (II): 55.6 g II wurden in 400 ccm Pyridin kalt gelöst, sodann 22.2 g feingepulvertes SeO_2 unter Rühren auf einmal zugefügt. Unter lebhaftem Turbinieren wurde auf 115° erhitzt und $\frac{1}{2}$ Stde. auf dieser Temperatur gehalten, wobei sich Selen als sandige schwarze Masse abschied, von der heiß abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde mit Kohle behandelt und nach erneutem Filtrieren i. Vak. destilliert. Nach Abdampfen des Pyridins und Wegnahme eines Vorlaufs von 5 g (bestehend aus teilweise sublimiertem Pyridindialdehyd-(2,6)) ging III als wasserhelles Destillat über (15.8 g), Sdp._{0.5} 113–115°. Beim Stehenlassen über Nacht erstarrte das Destillat zu einer glasharten spröden Masse, die bei 73–74° schmolz, ohne beim Abkühlen sofort wieder zu erstarren. Ein Teil dieses Glases wurde pulverisiert und i. Hochvak. sublimiert (Badtemperatur 70–74°). Man erhielt farblose Nadeln vom Schmp. 46–48°, nach mehrmaligem Sublimieren schließlich vom Schmp. 52°.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ (137.1) Ber. C 61.31 H 5.15 N 10.21 Gef. C 61.37 H 5.20 N 10.35

Glasige Masse: Mol.-Gew. 140.6 (jodometrisch titriert)

Kristalline Substanz: Mol.-Gew. 136.5 (jodometrisch titriert)

Oxim von III: 0.685 g III wurde in wenigen ccm Wasser warm gelöst, die Lösung filtriert. Sodann wurde sie vermischt mit einer warmen wäßrigen Lösung von 0.347 g Hydroxylamin-hydrochlorid. Zu der Mischung gab man 1 ccm 5% NaOH. Man erhielt eine farblose Kristallmasse vom Schmp. 145–146°, nach Umkristallisieren aus Wasser Nadeln vom Schmp. 148°.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ (152.2) Ber. C 55.25 H 5.30 N 18.41 Gef. C 55.23 H 5.38 N 18.72

Pyridoin von III: 2 g III wurden in 5 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit einigen Tropfen wäßr. Kaliumcyanidlösung erwärmt. Das annähernd quantitativ entstehende Pyridoin wurde abgesaugt und nach 2maligem Umkristallisieren aus Pyridin in leuchtend roten Nadeln vom Schmp. 187° erhalten.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ (274.3) Ber. C 61.31 H 5.15 N 10.21 Gef. C 61.26 H 5.35 N 10.02

Oxydation des Pyridoins von III: Eine kleine Menge des vorstehend beschriebenen Pyridoins wurde in 98-proz. Salpetersäure vorsichtig eingetragen, die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert und die dabei ausfallende farblose Substanz abgesaugt. Sie wurde mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Farblose, glänzende Kristalle vom Schmp. 130°. Die Elementaranalyse ergab nur angenäherte Werte, die auf den doppelten Salpetersäureester des Pyridils von III hindeuten.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4$ (362.3) Ber. C 46.42 H 2.78 N 15.47 Gef. C 47.43 H 2.94 N 13.25

Es ist wahrscheinlich, daß beim Umkristallisieren eine geringfügige Verseifung stattgefunden hat.

Cyanhydrin des Pyridin-aldehyds-(2) (Aldolform): 50 g Pyridin-aldehyd-(2) wurden unter Eiskühlung und Rühren mit 5 n HCl bis p_H 2 und dann tropfenweise mit kalt gesättigter Kaliumcyanidlösung bis zu eben noch neutraler Reaktion versetzt. Die Kristalle des Cyanhydrins wurden abgesaugt und 2mal mit eisgekühltem Methanol ausgewaschen. Ausb. 46 g Cyanhydrin als schneeweiße Kristallmasse, die keiner weiteren Reinigung mehr bedurfte; Zers.-P. 133°.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ (241.2) Ber. C 64.73 H 4.56 N 17.42
Gef. C 64.72, 64.88 H 4.54, 4.67 N 17.48, 17.47

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Dioxan, Äthylacetat, heißem Chloroform, unlöslich in Äther und Benzin. Sie reduziert ammoniakal. Silbernitratlösung äußerst stark unter Spiegelbildung. In wäßriger Lösung geht die Substanz schon bei gelindem Erwärmen unter Abspaltung von Cyanwasserstoff in das gelbrote α -Pyridoin (Schmp. 156°) über. Bei Zugabe von Alkali vollzieht sich die Pyridoinbildung noch schneller.

Cyanhydrin des Pyridin-aldehyds-(2) (einfache Form): 10 g Pyridin-aldehyd-(2) wurden mit 2 n HCl bis zu einem p_H von 3.5 angesäuert, die Lösung sodann mit Kältemischung auf -10° gekühlt und nun unter lebhaftem Turbinieren tropfenweise mit einer kaltgesättigten wäßrigen Kaliumcyanidlösung neutralisiert. Es fielen farblose Kristalle aus, die man scharf absaugte und kurze Zeit auf Ton trocknete; Schmp. 88–98° (Zers.). Die Kristalle wurden aus Isopropyläther umkristallisiert und schmolzen danach scharf bei 88°.

$C_7H_5ON_2$ (134.1) Ber. C 62.68 H 4.51 N 20.89 Gef. C 62.52 H 4.58 N 20.81

Versetzte man $1/100$ Mol dieses Cyanhydrins im Reagenzglas mit $1/100$ Mol Pyridin-aldehyd-(2), so löste es sich zunächst unter Abkühlung im Aldehyd. Nach wenigen Minuten stieg die Temperatur auf 40–50° an unter gleichzeitigem Erstarren zu einer farblosen kristallinen Masse, die man mit Methanol auswusch. Sie war identisch mit dem bereits beschriebenen Aldocyanhydrin des Pyridin-aldehyds-(2).

Acetylierung des vorstehenden Pyridin-aldehyd-(2)-cyanhydrins: 5 g Cyanhydrin wurden in 5 ccm Acetanhydrid durch Erwärmen auf 45–50° gelöst und die Lösung zur Entfernung des überschüss. Acetanhydrids i. Vak. destilliert. Der verbleibende ölige Rückstand kristallisierte nach einigen Stunden. Die Kristalle wurden dreimal aus Leichtbenzin umkristallisiert und schmolzen dann scharf bei 47°.

$C_9H_5O_2N_2$ (176.2) Ber. C 61.36 H 4.58 N 15.90 Gef. C 61.71 H 4.84 N 15.52

Cyanhydrin des Pyridin-aldehyds-(4) (Aldolform): 8 g Pyridin-aldehyd-(4)-hydrochlorid wurden, wie beim Pyridin-aldehyd-(2) geschildert, mit Kaliumcyanidlösung umgesetzt; Ausb. 6.1 g Cyanhydrin des Pyridin-aldehyds-(4) in farblosen Kristallen, die in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich waren. Sie konnten daher nicht umkristallisiert werden, waren aber trotzdem genügend rein. Der Schmelzpunkt wurde im geschlossenen Röhrchen bei 144–146° gefunden. Auch die Verwendung des Oxalates als Ausgangsmaterial gab gute Ergebnisse bei sonst gleicher Arbeitsweise.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ (241.2) Ber. C 64.73 H 4.56 N 17.42 Gef. C 64.52 H 4.59 N 17.15

Acetylierung des Pyridin-aldehyd-(4)-cyanhydrins: Man löste 3 g Pyridin-aldehyd-(4)-cyanhydrin in 10 ccm Acetanhydrid durch vorsichtiges Erwärmen und Schütteln auf. Unter Rotbraunfärbung ging das Cyanhydrin in Lösung. Sobald alles gelöst war (weit vor Erreichen des Siedepunktes), ließ man erkalten. Unter Abscheidung glänzender Blättchen erstarrte die Lösung zu einem Kristallbrei, der abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus heißem Alkohol umkristallisiert wurde. Gelbe Blättchen vom Schmp. 163°.

$C_{11}H_{10}O_3N_2$ (218.2) Ber. C 60.54 H 4.62 N 12.84
Gef. C 60.57, 60.54 H 4.63, 4.68 N 12.89, 13.12

In der oben geschilderten Weise wurden noch folgende weiteren Cyanhydrine und Acetylcyanhydrine hergestellt.

Cyanhydrin des 6-Methyl-pyridin-aldehyds-(2): Farblose Nadeln vom Schmp. 134°. Die Verbindung hat die normale Zusammensetzung, nicht die eines Aldols.

$C_8H_8ON_2$ (148.2) Ber. C 64.85 H 5.44 N 18.91 Gef. C 64.75 H 5.74 N 19.10

Acetylverbindung: Hergestellt durch Auflösen des Cyanhydrins in heißem Acetanhydrid, farblose Nadeln vom Schmp. 62°.

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190.2) Ber. C 63.15 H 5.30 N 14.73 Gef. C 63.08 H 5.30 N 14.92

Cyanhydrin des 4-Methyl-pyridin-aldehyds-(2): Farblose Nadeln (aus Benzol umkristallisiert) vom Schmp. 102°.

$C_8H_8ON_2$ 148.2) Ber. C 64.85 H 5.44 N 18.91 Gef. C 64.77 H 5.30 N 18.72

Acetylverbindung: Farblose Kristalle, Schmp. 68.5°.

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190.2) Ber. C 63.15 H 5.30 N 14.73 Gef. C 63.14 H 5.36 N 14.59

Cyanhydrin des 4.6-Dimethyl-pyridin-aldehyds-(2): Farblose Nadeln (aus Benzol umkristallisiert) vom Schmp. 130°.

$C_8H_{10}ON_2$ (162.2) Ber. C 66.65 H 6.22 N 17.27 Gef. C 66.76 H 6.04 N 17.15

Acetylverbindung: Farblose Kristalle vom Schmp. 50.5°.

$C_{11}H_{12}O_2N_2$ (204.2) Ber. C 64.69 H 5.92 N 13.72 Gef. C 64.88 H 6.04 N 13.68

Das Cyanhydrin des 5-Äthyl-pyridin-aldehyds-(2) (Aldolform) wurde ebenso wie die Aldolform des Cyanhydrins des Pyridin-aldehyds-(2) hergestellt; farblose Kristalle vom Schmp. 101° (aus Aceton umkristallisiert).

$C_{17}H_{19}O_2N_3$ (297.4) Ber. C 68.66 H 6.44 N 14.13 Gef. C 68.53 H 6.14 N 14.15

Cyanhydrin des Chinolin-aldehyds-(4): Farblose Kristalle vom Schmp. 140 bis 141°. Auch diese Verbindung ist von normaler Konstitution.

$C_{11}H_8ON_2$ (184.2) Ber. C 71.72 H 4.38 N 15.21 Gef. C 71.66 H 4.38 N 14.81

216. Fritz Micheel und Helmut Wulff: Über die Reaktionen des D-Glucosamins (III. Mittell.)¹⁾; Synthese eines D-Glucosamin-anhydrids

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)]

(Eingegangen am 16. März 1956)

Neben einer Reihe von 1-Fluor- und 1-Azido-Derivaten des D-Glucosamins (2-Desoxy-2-amino-D-glucose) wird die Synthese eines D-Glucosamin-anhydrides- $\alpha<1.5>\beta<1.6>$ beschrieben. Für die Anhydridbildung entscheidend ist der Substituent an der NH_2 -Gruppe. Der Reaktionsmechanismus ist am besten durch die intermediäre Bildung eines Äthylenimin-Ringes zu deuten.

Ausgehend vom α -(oder β)-Pentaacetyl-D-glucosamin (I) wird durch Einwirkung von flüssigem Fluorwasserstoff das 1-Fluor-2.3.4.6-tetraacetyl- α -D-glucosamin (II)²⁾ (Formeln Abbild. 1) erhalten, aus dem durch vorsichtige Verseifung der O-Acetylgruppen das 1-Fluor-N-acetyl- α -D-glucosamin (III) gewonnen wird. Bei energischerer Verseifung entsteht erwartungsgemäß N-Acetyl- α -D-glucosamin (IV).

III läßt sich, im Gegensatz zu anderen α -1-Fluor-zuckern (z. B. der 1-Fluor- α -D-glucose) mit Alkali³⁾ oder mit basischem Austauschere⁴⁾ nicht zu einem $\alpha<1.5>\beta<1.6>$ -Anhydrid anhydrieren. Offenbar ist die Hydrolyse des Fluoratoms gegenüber der Anhydrierung begünstigt. Das β -1-Fluorderivat haben wir bisher nicht synthetisiert, weil die entsprechende α -1-Bromverbindung,

¹⁾ II. Mittell.: F. Micheel u. W. Lengsfeld, Chem. Ber. 89, 1246 [1956].

²⁾ Zuerst dargestellt: Diplomarb. D. Bartling, Münster 1953.

³⁾ F. Micheel, A. Klemer u. G. Baum, Chem. Ber. 88, 475 [1955].

⁴⁾ F. Micheel u. G. Baum, Chem. Ber. 88, 479 [1955].