

Auch ein Trithion mit der Hydroxyl-Gruppe in der charakteristischen Stellung an C_6 (hier = C_7) und der reaktiven $C=S$ -Gruppe des Trithion-Kerns an der dem C_1 , der aktiven Steroide entsprechenden Stelle wurde erhalten. Der Weg, der von der „Cleve-Säure“ aus über das Jod-nerolin, das β -(6-Nerolyl)-äthanol und weiter (analog dem zu III) zum Ketoester X führt, ist von *Butenandt* und *Schramm*¹¹) bzw. von *Bachmann*¹²) bereits vorgezeichnet. Noch günstiger verlief der Weg nach *Stork*¹³) durch Reformatski-Reaktion von 6-Methoxy-1-tetralon mit γ -Bromcrotonester, Verlagerung der Doppelbindungen durch Pd-Kohle, Ringschluß über das Säurechlorid und dann weiteres Verfahren nach *Bachmann* zu X. Dieser ließ sich gut nach der beschriebenen Methode trithionieren. Zur Reinigung von XI diente wieder der Weg über das Sublimat-Addukt und die Regenerierung daraus in Pyridin mit H_2S . Das 7-Methoxy-3,4-dihydrophenanthreno-2,1-trithion (XI) kristallisiert aus Eisessig in rotbraunen Nadeln vom Fp 203 °C. $C_{16}H_{12}OS_3$: ber. C 60,75, H 3,79%; gef. C 61,17, H 3,80%.

Die Entmethylierung nach *Prey*, genau wie oben, lieferte das Steroid-Trithion XII in über 90 proz. Ausbeute. Es ist in verd. Alkali mit roter Farbe löslich und kommt aus wässr. Pyridin oder Eisessig in rotbraunen, filzigen Nadelchen, Fp 255–255 °C.

Das Acetat (XIII) wurde durch halbstündiges Kochen mit Acetanhydrid und mehrfaches Umkristallisieren daraus in dunkelroten Spießen (Fp 248–249 °C) erhalten. Es lieferte beim Kochen mit 40 proz. Bromwasserstoffsäure das Phenol XII zurück. ($C_{17}H_{14}O_3S_3$: ber. C 59,3, H 3,48, S 27,9%; gef. C 59,30, H 3,19, S 27,9%).

Dem Fonds der Chemie danken wir für Unterstützung unseres Institutes, der B.A.S.F. (Prof. Dr. Dr. *Reppé*) und den Farbwerken Bayer (Prof. Dr. Dr. *Bayer*) für großzügige Zuverfügungstellung von Ausgangsmaterial.

Eintrag am 26. März 1955 [Z 174]

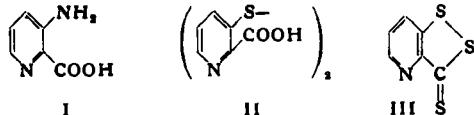
2,3-Pyrido-trithion*)

Von Prof. Dr. ARTHUR LÜTTRINGHAUS,
Dipl.-Chem. RUDOLF CORDES
und Dr. ULRICH SCHMIDT

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Trithione geben mit vielen Schwermetallsalzen Addukte 1:1, die zumeist schwerlöslich oder charakteristisch gefärbt sind¹⁴). Chemische und spektroskopische Studien, insbes. mit *W. Cleve*¹⁵), ergaben, daß das Metall an das S-Atom der Thiou-Gruppe in gleicher Art gebunden wird wie anorganische Ester zu Trithionumsalzen¹⁶).

Um derartigen Addukten zusätzlich eine Chelatisierungsmöglichkeit zu geben, versuchten wir die Darstellung eines an Pyridin kondensierten Trithions (III), in dem die Thion-Gruppe die gleiche Relativstellung zum Pyridin-Stickstoff einnimmt wie die Hydroxyl-Gruppe im 8-Oxychinolin. Die Synthese gelang von dem Disulfid (II) der 3-Mercaptopicolinsäure aus, das aus dem Imid der Chinolinsäure durch *Hofmannschen* Abbau zu I, Diazotierung und Umsetzung mit Na_2S_2 zugänglich ist¹⁷).



Die Trithionierung von II mit P_4S_{10} in Xylool¹⁸) oder in CS_2 im Autoklaven¹⁹) verlief unbefriedigend. In absol. Pyridin (10 Teile auf je 1 Teil II und P_4S_{10}) aber, das für beide Komponenten ausreichendes Lösungsvermögen besitzt, gelang die Umsetzung zu III in 69 proz. Ausbeute durch 3 stündiges Kochen, Eingehen und Eingießen in heißes Wasser. Zur Reinigung kocht man mit heißer 2 n-Salzsäure aus; beim Erkalten kristallisiert die Hauptmenge, der Rest beim Abstumpfen mit Soda. Hochvakuumsublimation und Umkristallisieren aus Alkohol und Essigester liefert analysen-

¹¹) *A. Butenandt u. G. Schramm*, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2088 [1935].

¹²) *W. E. Bachmann, W. Cole u. A. L. Wilds*, J. Amer. chem. Soc. 62, 825 [1940].

¹³) *G. Stork*, ebenda 69, 2938 [1947].

¹⁴) Über Trithione, IX. Mitt.; VIII. Mitt. siehe vorstehend.

¹⁵) *B. Böttcher u. A. Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. 557, 89 [1947]. *M. G. Voronkov, A. S. Broun u. G. B. Karpenko*, Sh. Obsch. Khim. (russ.) 19, 1927 [1949].

¹⁶) Dissertation Halle 1950.

¹⁷) *A. Lüttringhaus*, diese Ztschr. 59, 244 [1947].

¹⁸) *E. Sucharda u. Cz. Troszkiewiczowa*, Chem. Zbl. 1932, II, 3400.

¹⁹) *Fowles u. Mc. Clelland*, J. chem. Soc. [London] 1941, 187; 1936, 1143.

²⁰) *U. Schmidt*, Dipl.-Arbeit Freiburg 1951; D.B.P. Nr. 909097, vom 27. 2. 1951.

reines III in orangefarbenen, flachen Prismen, Fp 178 °C. ($C_9H_8NS_3$: ber. C 38,9, H 1,63, N 7,56, S 51,91%; gef. C 38,81, H 2,00, N 8,14, S 52,45%).

Das Absorptionsspektrum in Methanol ist dem des isosteren Benzotrithions („Dithiosulfidin“) ähnlich, zeigt jedoch eine Verschiebung im langwelligsten Maximum von 442 nach 456 μ (log $\epsilon = 3,88$) und im UV statt eines Maximums bei 278 zwei solche bei 245 und 290 μ .

Orientierende Versuche ergaben z. B. mit folgenden Metallsalzen 1:1-Addukte: $AgNO_3$ (rot), $HgCl_2$ (gelb), $CdCl_2$ (rot); Bleiacetat liefert beim Erwärmen einen braunen, Wismutnitrat in schwach saurer Lösung einen ockerfarbenen Niederschlag. $Cu(II)$ -Salze liefern tiefviolette Färbung, beim Stehen violett-schwarze Niederschläge. Keine schwerlöslichen Addukte liefern die Chloride von Al, Zn, Mn, Co und Ni in essigsaurer, acetatgepufferter oder in methanolischer Lösung.

Eintrag am 26. März 1955 [Z 175]

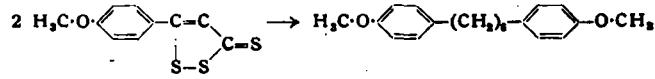
Entschwefelung von Anethol-trithion durch Raney-Nickel²¹)

Von Prof. Dr. ARTHUR LÜTTRINGHAUS
und Dipl.-Chem. RENATE DECKERT

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Läßt man die heiße Lösung von 5 g 3-(p-Methoxy-phenyl)-trithion¹) in 130 cm^3 absol. Xylool zur siedenden Suspension von ca. 110 g Raney-Nickel (partiell entgast durch einstündiges Erhitzen auf 100 °C im Vakuum²)) in 130 cm^3 absol. Xylool unter Rühren zutropfen, so beobachtet man Entfärbung der tief orange-braunen Lösung. Der Rückstand des Filtrates und des Soxhlet-Extraktes vom Nickel kristallisiert größtenteils. Streicht man nach einigen Tagen auf Ton ab, reinigt durch Hochvakuumsublimation und Umkristallisieren aus Äther-Methanol und Alkohol, so erhält man Blättchen von konstantem Fp 71,5 °C. Sie sind nach Analyse: $C_{10}H_{10}O_2S_3$ (ber. C 80,50%, H 8,73%; gef. C 80,21, H 8,78) und Mischschmelzpunkt identisch mit 1,6-Di-p-Anisyl-hexan. Der gesamte Schwefel wird also unter Molekельverdopplung und Hydrierung entfernt. (Das Vergleichspräparat gewannen wir nach *Plant* und *Tomlinson*³) aus Adipinsäureanhydrid und Anisol in CS_2 mit $AlCl_3$ unter anschließender *Clemmensen*-Reduktion). Die Ausbeute an einmal umkristallisiertem Material beträgt 1,2 bis 1,5 g (39–48% d.Theorie) und wird geringer, wenn nicht entgastes oder stärker entgastes Raney-Nickel oder nicht absol. Xylool benutzt wird. Auch ist kurzes Erhitzen mit großem Ni-Überschluß vorteilhafter als längeres Kochen etwa gemäß den von *Hauptmann*⁴) angegebenen Beispielen.

Jedenfalls ist die reduktive Molekельverdopplung, die meist nur als Nebenreaktion bei der Ni-Entschwefelung auftritt^{5, 6}), hier dominant und wird offenbar durch einen der Pinakon-Reduktion analogen Angriff der Thion-Gruppen zweier am Ni benachbart (im Sinne unserer früher für Fe gegebenen Vorstellungen⁵) aufgewachsener Trithion-Moleküle eingeleitet.



Eintrag am 26. März 1955 [Z 176]

Guanidierende Wirkung der Formamidinsulfinsäure

Von Dr. WOLFGANG WALTER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg

Seit *Böeseken*⁶) die Formamidinsulfinsäure in alkalischer Lösung als starkes Reduktionsmittel für anorganische Ionen beschrieben sind, nur wenige entspr. Beispiele aus der organischen Chemie bekannt geworden⁷). Vor kurzem hat jedoch *Gore*⁸) eine ganze Reihe von Verbindungen – allerdings keine Ketone und α -Diketone – reduzieren können.

Bei unseren Versuchen, Aminosäuren (Glycin, Alanin, α -Aminobuttersäure und Norleucin) mit Formamidinsulfinsäure in ammoniakalischer Lösung bzw. in flüssigem Ammoniak zu reduzieren,

¹⁾ Über Trithione X. Mittelg., IX. Mittelg. s. vorstehend.

²⁾ *B. Böttcher u. A. Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. 557, 89 [1947].

³⁾ *H. Hauptmann, B. Wladislaw*, J. Amer. chem. Soc. 72, 707 [1950].

⁴⁾ *H. Hauptmann, B. Wladislaw, L. L. Nazario u. W. F. Walter*, Liebigs Ann. Chem. 576, 45 [1952].

⁵⁾ *S. G. Plant, M. E. Tomlinson*, J. chem. Soc. [London] 1935, 1092.

⁶⁾ *G. M. Badger, H. J. Rodda u. W. H. F. Sasse*, ebenda 1954, 4162.

⁷⁾ *A. Lüttringhaus u. H. Goetz*, diese Ztschr. 62, 450 [1950]; 64, 661 [1952].

⁸⁾ *J. Böeseken*, Rec. trav. Chim. Pays-Bas 55, 1040 [1936].

⁹⁾ *A. P. 2403937; Chem. Abstr. 40, 7650 [1946]. G. D. Sutton*, Textile Manufacturer 78, 38 [1952]. Chem. Abstr. 46, 5846 [1952].

¹⁰⁾ *P. H. Gore*, Chem. and Ind. 1954, 1355; vgl. diese Ztschr. 67, 186 [1955].