

Auch ein Trithion mit der Hydroxyl-Gruppe in der charakteristischen Stellung an C₂ (hier = C₇) und der reaktiven C=S-Gruppe des Trithion-Kerns an der dem C₁₇ 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 Ketonester 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. Dieses 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 H₂S. Das 7-Methoxy-3,4-dihydrophenanthreno-2,1-trithion (XI) kristallisiert aus Eisessig in rotbraunen Nadeln vom Fp 203 °C. C₁₈H₁₄O₃S₃; 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 90proz. Ausbeute. Es ist in verd. Alkali mit roter Farbe löslich und kommt aus wäßr. Pyridin oder Eisessig in rotbraunen, filzigen Nadelchen, Fp 253–255 °C.

Das Acetat (XIII) wurde durch halbtägiges Kochen mit Acetanhydrid und mehrfaches Umkristallisieren daraus in dunkelroten Spießen (Fp 248–249 °C) erhalten. Es lieferte beim Kochen mit 40proz. Bromwasserstoffsäure das Phenol XII zurück. (C₁₇H₁₃O₃S₃; 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. Reppe) und den Farbwerken Bayer (Prof. Dr. Dr. Bayer) für großzügige Zuverfügungstellung von Ausgangsmaterial.

Eingeg. am 26. März 1955 [Z 174]

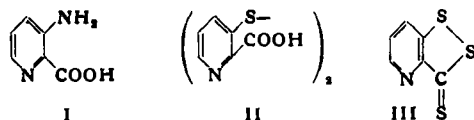
2,3-Pyrido-trithion*)

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 Thion-Gruppe in gleicher Art gebunden wird wie anorganische Ester zu Trithioniumsalzen¹⁶⁾.

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 *Hofmanns*chen Abbau zu I, Diazotierung und Umsetzung mit Na₂S₂ zugänglich ist¹⁷⁾.



Die Trithionierung von II mit P₄S₁₀ in Xylol¹⁸⁾ oder in CS₂ im Autoklaven¹⁹⁾ verlief unbefriedigend. In absol. Pyridin (10 Teile auf je 1 Teil II und P₄S₁₀) aber, das für beide Komponenten ausreichendes Lösungsvermögen besitzt, gelang die Umsetzung zu III in 69proz. Ausbeute durch 3stündiges Kochen, Einengen 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. Brown 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. Troszkiewiczówna, Chem. Zbl. 1932, II, 3400.

¹⁹⁾ Fowkes 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. (C₇H₅NS₃; 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 („Dithiosulfiden“) ähnlich, zeigt jedoch eine Verschiebung im langwelligsten Maximum von 442 nach 456 mμ (log ε = 3,88) und im UV statt eines Maximums bei 278 zwei solche bei 245 und 290 mμ.

Orientierende Versuche ergaben z. B. mit folgenden Metallsalzen 1:1-Addukte: AgNO₃ (rot), HgCl₂ (gelb), CdCl₂ (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, acetat-gepufferter oder in methanolischer Lösung.

Eingeg. am 26. März 1955 [Z 175]

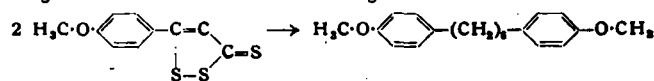
Entschwefelung von Anethol-trithion durch Raney-Nickel*)

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 cm³ absol. Xylol zur siedenden Suspension von ca. 110 g Raney-Nickel (partiell entgast durch einstündiges Erhitzen auf 100 °C im Vakuum²⁾) in 130 cm³ absol. Xylol 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: C₁₀H₁₀O₂ (ber. C 80,50 %, H 8,73 %; gef. C 80,21, H 8,78) und Mischschmelzpunkt identisch mit 1,6-Di-p-Anisylhexan. Der gesamte Schwefel wird also unter Molekelverdoppelung und Hydrierung entfernt. (Das Vergleichspräparat gewannen wir nach *Plant* und *Tomlinson*³⁾ aus Adipinsäureanhydrid und Anisol in CS₂ mit AlCl₃ 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 entgast oder stärker entgast Raney-Nickel oder nicht absol. Xylol benutzt wird. Auch ist kurzes Erhitzen mit großem Ni-Überschuß vorteilhafter als längeres Kochen etwa gemäß den von *Hauptmann*⁴⁾ angegebenen Beispielen.

Jedenfalls ist die reduktive Molekelverdoppelung, 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 Vorstellungen⁶⁾) aufgewachsener Trithion-Molekeln eingeleitet.



Eingeg. am 26. März 1955 [Z 176]

Guanidierende Wirkung der Formamidinsulfinsäure

Von Dr. WOLFGANG WALTER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg

Seit *Böeseken*¹⁾ die Formamidinsulfinsäure in alkalischer Lösung als starkes Reduktionsmittel für anorganische Ionen beschrieb, sind nur wenige entspr. Beispiele aus der organischen Chemie bekannt geworden²⁾. Vor kurzem hat jedoch *Gore*³⁾ 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. Mittellg., IX. Mittellg. 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. Goetze, 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].