

b) *Aus V*: Analog a). Das Hydrochlorid schmilzt, mit vorstehendem Hydrochlorid gemischt, ohne Depression.

c) *Aus I mit LiAlH<sub>4</sub>*: 4 g I werden in 70 ccm absol. Äther gelöst und mit 1 g LiAlH<sub>4</sub> in 30 ccm absol. Äther reduziert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man X als Öl. Das wie unter a) hergestellte Hydrochlorid gibt bei der Mischprobe keine Depression.

d) *Aus I mit Natrium in Butanol*: In eine siedende Lösung von 14.6 g I in 125 ccm Butanol werden rasch 11.5 g Natrium eingetragen. Nach Zusatz von 50 ccm Butanol wird 1½ Stdn. gekocht. Das Lösungsmittel wird mit Wasserdampf übergetrieben und das Destillat nach dem Ansäuern zur Trockne gedampft. Nach Versetzen mit Natronlauge wird ausgeäthert. Der Destillationsrückstand wird nach Alkalisieren mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherextrakte hinterlassen nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat X als Öl. Sdp.<sub>0.1</sub> 85–95° (Lit.<sup>5</sup>); Sdp.<sub>12</sub> 166–167°. Ausb. 6 g (49% d. Th.). Hydrochlorid Schmp. 136–137°. Mischprobe ohne Depression.

## ILSE HAGEDORN, ULRICH EHOLZER und ARTHUR LÜTTRINGHAUS

### Beiträge zur Konstitutionsermittlung des Antibiotikums Xanthocillin

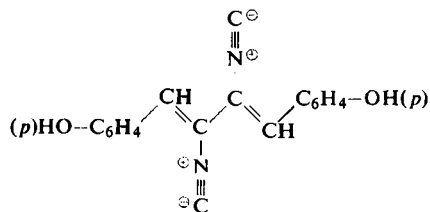
Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 9. April 1960)

*Herrn Prof. Dr. Dr. K. W. Merz zum 60. Geburtstag gewidmet*

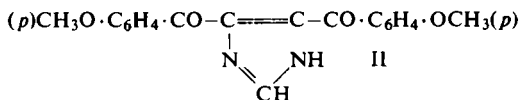
Zur Sicherung der analytisch abgeleiteten Struktur des Antibiotikums Xanthocillin sind Abbauprodukte seines Dimethyläthers — 1.4-Bis-[4-methoxy-phenyl]-butan-dion-(2.3) (I) und 4.5-Bis-[4-methoxy-benzoyl]-imidazol (II) — sowie das als Ausgangssubstanz benötigte 2-Hydroxy-1.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(3) präparativ hergestellt worden. Als Kondensationsprodukt von 4-Methoxybenzaldehyd und Bernsteinsäure-dinitril ließ sich  $\alpha,\alpha'$ -Bis-[4-methoxy-benzyliden]-bernsteinsäure-dinitril (VIa) und daraus durch Entmethylierung das mit Xanthocillin isomere Dihydroxy-dinitril VIb gewinnen, dessen IR-Spektrum mit dem des Xanthocillins bis auf die Absorptionsbanden der Dreifachbindungen übereinstimmt.

Auf Grund analytischer Ergebnisse wurde dem Antibiotikum Xanthocillin die Struktur eines 1.4-Bis-[4-hydroxy-phenyl]-butadien-(1.3)-diisonitrils-(2.3) zugeprochen<sup>1)</sup>.



<sup>1)</sup> I. HAGEDORN und H. TÖNIES, Pharmazie 12, 567 [1957].

Beim Abbau seines Dimethyläthers durch Säurehydrolyse war 1.4-Bis-[4-methoxy-phenyl]-butan-dion-(2.3) (I), durch Oxydation mit Natriumdichromat 4.5-Bis-[4-methoxy-benzoyl]-imidazol (II) erhalten worden.



Die Konstitution dieser Verbindungen und ihrer Umwandlungsprodukte, bislang nur aus Analysenwerten, Spektren und chemischem Verhalten abgeleitet, sollte nun durch Synthese und Vergleich bestätigt werden.

I und II konnten wir aufbauen, nachdem als Ausgangssubstanz 2-Hydroxy-1.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(3) (III) zur Verfügung stand.

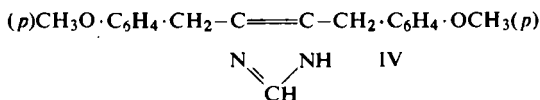


Dieses  $\alpha$ -Hydroxyketon war bisher nur als Zwischenprodukt in Lösung weiter umgesetzt<sup>2)</sup> oder als Osazon isoliert<sup>3)</sup> worden. Es gelang, die Acyloinkondensation von 4-Methoxy-phenylessigsäure-äthylester in Gegenwart einer Natriumsuspension unter Stickstoff so zu lenken, daß III in über 80-proz. Ausbeute kristallisiert (Schmp. 77.5°) gewonnen werden konnte<sup>4)</sup>. Seine Struktur ist durch Darstellungsweise, Analysenwerte und IR-Spektrum gesichert.

III erwies sich als identisch mit dem aus I durch Reduktion mit Zink in Eisessig hergestellten Acyloin. Auch die Schmelzpunkte der Osazone (185°) waren gleich.

III wurde von Natriumborhydrid in das Glykol (Schmp. 161°) übergeführt, entsprechend der gleichen Reaktion bei I. Von den beiden möglichen Formen (*meso*- und *racem*-) haben wir bisher nur eine isoliert. Dehydrierung von III mit Kupfer(II)-acetat in Essigsäure ließ das 1.2-Diketon I (Schmp. 136°) entstehen. Es stimmt in allen Charakteristika mit dem Abbauprodukt I überein. Das gleiche gilt für die Osazone (Schmp. 185°), Chinoxaline (Schmp. 90°), Dioxime (Schmp. 203°), die entsprechenden, durch „Benzilsäure-Umlagerung“ mit Alkali erhaltenen Glykolsäuren (Schmp. 167°) und deren Methylester (Schmp. 115°).

Aus III wurde mit Ammoniumformiat nach D. DAVIDSON<sup>5)</sup> in übersichtlicher Reaktionsfolge über 2-Formylamino-1.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(3) erwartungsgemäß 4.5-Bis-[4-methoxy-benzyl]-imidazol (IV) (Schmp. 104°) erhalten, aus diesem durch Entmethylierung mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig die Dihydroxyverbindung (Schmp. 248°).



<sup>2)</sup> F. KÖGL und R. ADAMS, Liebigs Ann. Chem. **465**, 243 [1928].

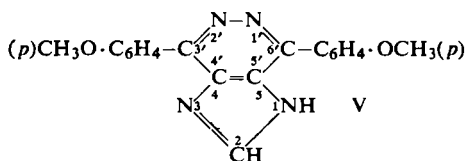
<sup>3)</sup> I. HAGEDORN, Dissertat. Techn. Hochschule Dresden 1956.

<sup>4)</sup> U. EHOLZER, Diplomarb. Univ. Freiburg i. Br. 1960.

<sup>5)</sup> J. org. Chemistry **2**, 333 [1937].

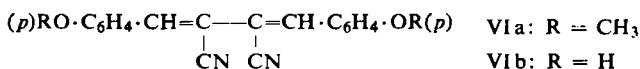
Bei der Behandlung von IV mit Natriumdichromat in Essigsäure war es möglich, die Oxydation der den beiden Benzolkernen benachbarten Methylengruppen auf der Stufe des 1,4-Diketons aufzuhalten und 4,5-Bis-[4-methoxy-benzoyl]-imidazol (II) (Schmp. 174°) in 70-proz. Ausbeute zu isolieren. Alle Analysenergebnisse bestätigen sowohl die analytisch ermittelte Konstitution, als auch die Identität mit dem Abbauprodukt II.

Beide Carbonylgruppen reagierten mit einem Mol. Hydrazin zu 3'.6'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyridazino[4'.5':4.5]imidazol (V).



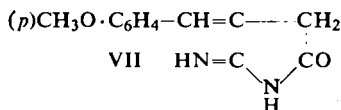
Für das aus dem Abbauprodukt II hergestellte Diazin war ein Schmelzpunkt von 147° angegeben worden<sup>1)</sup>. Es wurde nun an synthetisch gewonnenem Material festgestellt, daß bei 147° nur eine Erweichung, möglicherweise eine Umwandlung erfolgt. Bei weiterem Erhitzen erstarrt die Substanz wieder und schmilzt dann scharf bei 264°.

Als weitere Stütze für die dem Xanthocillin zugeordnete Struktur wurden die ihm und seinem Dimethyläther strukturisomeren Dinitrile hergestellt. Aus einer Lösung von 4-Methoxy-benzaldehyd und Bernsteinsäure-dinitril in *n* Kaliummethylat kristallisierte das Dinitril VIa (Schmp. 229°) in gelbgrünen Prismen aus. Mehrstündiges Erhitzen dieses Äthers mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig führte unter Erhaltung der Cyangruppen zur entsprechenden Dihydroxyverbindung VIb (Zers. über 275°).



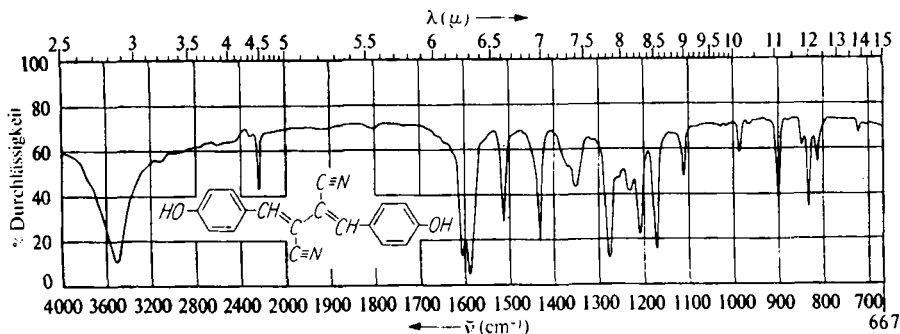
Deren IR-Spektrum stimmt erwartungsgemäß bis auf die Absorptionsbanden der Dreifachbindungen mit dem des Xanthocillins völlig überein und bestätigt damit dessen analytisch ermittelte Struktur.

Nach Abtrennung des Dinitrils wurde aus der alkalischen Reaktionslösung eine hellgelbe Base C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vom Schmp. 258–259° (Zers.) isoliert. Salzbildungs-

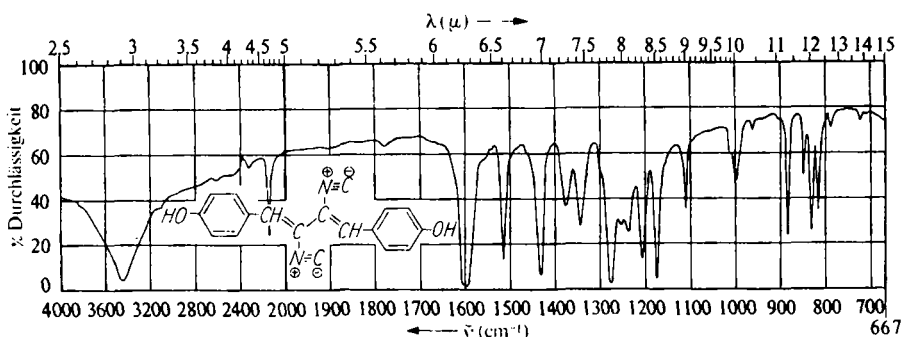


vermögen, Analysendaten und IR-Spektrum sprechen für ein 5-Imino-4-[4-methoxy-benzyliden]-pyrrolidon-(2) (VII), jedoch steht ein eindeutiger Strukturbeweis noch aus.

Dem FONDS DER CHEMIE, der Fa. E. MERCK, Darmstadt, sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, sind wir für Unterstützung des Institutes zu großem Dank verpflichtet.



Abbild. 1. IR-Spektrum von VIb, fest in KBr

Abbild. 2. IR-Spektrum von Xanthocillin, fest i. KBr  
(Gemessen im „Infracord“, Fa. Perkin-Elmer)

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**2-Hydroxy-1.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(3) (III):** Einer Suspension von 12.5 g Natrium (mittels „Ultra-Turrax“ in Toluol hergestellt) in 100 ccm Äther (0.5-l-Dreihalskolben, Rückflußkühler, Rührer) ließ man unter Stickstoff und bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit innerhalb einer Stde. eine Lösung von 50 g 4-Methoxy-phenylelessigsäure-äthylester in 50 ccm Äther zutropfen. Der Äther kam ins Sieden, ein gelber Niederschlag fiel aus. Zuletzt wurde noch 2 Stdn. gekocht und dann unter Eiskühlung durch Zutropfenlassen von Schwefelsäure (27 g konz. Schwefelsäure in 80 g Wasser) zersetzt. Als Rückstand der mit Kaliumhydrogencarbonat gewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten Ätherschicht hinterblieb eine gelbliche, wachsartige Masse, die aus Schwefelkohlenstoff kristallin anfiel. Ausb. 33.4 g (86.5% d. Th.). Aus Methanol oder Ligroin farblose Kristalle vom Schmp. 77–77.5° (Lit.<sup>1)</sup>: 77–77.5°).

$C_{18}H_{20}O_4$  (300.3) Ber. C 71.98 H 6.71  $OCH_3$  20.6 Gef. C 71.73 H 6.71  $OCH_3$  19.6  
Ber. aktives H 1 Gef. aktives H 0.92 Mol.-Gew. 271 (in Campher)

**Osazon:** Aus 200 mg III in 10 ccm 70-proz. Essigsäure mit überschüss. Phenylhydrazin beim Erwärmen auf dem Wasserbad in 15 Min. Aus Äthanol hellgelbe Kristalle vom Schmp. 185° (Lit.<sup>1)</sup>: 185°). Ausb. 296 mg (93% d. Th.).

$C_{30}H_{30}N_4O_2$  (478.6) Ber. N 11.71 Gef. N 11.81

*Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon*: 200 mg *III* in 20 ccm Äthanol wurden mit überschüss. 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-hydrochlorid in Äthanol versetzt und 1 Stde. bei 50° gehalten. Aus Essigester/Äthanol rote Kristalle vom Schmp. 263.5—264.5°.

$C_{30}H_{26}N_8O_{10}$  (658.6) Ber. N 17.01 Gef. N 16.91

*1,4-Bis-[4-methoxy-phenyl]-butandiol-(2,3)*: Zur Lösung von 500 mg *III* in 30 ccm Äther gab man 30 mg Natriumborhydrid und ließ langsam einige ccm Methanol eintropfen. Nach beendeter Gasentwicklung schied sich auf Zugabe von verd. Natronlauge das farblose Glykol ab. Aus Äthanol Blättchen vom Schmp. 160.5—161.5° (Lit.<sup>1)</sup>: 160.5—161.5°). Ausb. 470 mg (94% d. Th.).

$C_{18}H_{22}O_4$  (302.3) Ber. C 71.50 H 7.33  $OCH_3$  20.55 Gef. C 71.58 H 7.39  $OCH_3$  20.31

*1,4-Bis-[4-methoxy-phenyl]-butandion-(2,3) (I)*: 2.7 g *III* übergießt man mit 5 ccm Methanol, gab 5 g Kupfer(II)-acetat in 175 ccm 60-proz. Essigsäure zu und erhitzte die blaue Lösung unter gelegentlichem Schütteln 1 Stde. lang auf 100°, wobei sich  $Cu_2O$  abschied. Nach dem Abkühlen wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dreimal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Der mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung neutralisierte und über Natriumsulfat getrocknete Äther hinterließ ein gelbes Öl, das beim Kühlen erstarrte. Ausb. 630 mg (24.5% d. Th.). Blaßgelbe Rhomben aus Schwefelkohlenstoff. Schmp. 135—136° (Lit.<sup>1)</sup>: 135—136°).

$C_{18}H_{18}O_4$  (298.3) Ber. C 72.46 H 6.08  $OCH_3$  20.83 Gef. C 72.79 H 6.34  $OCH_3$  20.45

*Osazon*: 100 mg des 1,2-Diketons *I* wurden in 10 ccm 70-proz. Essigsäure mit 0.5 ccm Phenylhydrazin 10 Min. lang auf 100° erhitzt. Beim Erkalten gelbe Kristalle. Ausb. 144 mg (90% d. Th.). Schmp. 185° (aus Äthanol). Eine Mischung mit dem aus *III* dargestellten Osazon zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

*Chinoxalin*: Aus 100 mg des 1,2-Diketons *I* und 55 mg *o*-Phenylendiamin durch 5 Min. langes Kochen in 30 ccm Äthanol. Beim Eingießen in Wasser schied sich das Chinoxalin in farblosen Nadeln aus. Ausb. 114 mg (91% d. Th.). Schmp. 89—90° (Lit.<sup>1)</sup>: 89—90°).

$C_{24}H_{22}N_2O_2$  (370.4) Ber. C 77.81 H 5.99 N 7.56 Gef. C 77.51 H 5.94 N 7.68

*Dioxim*: Durch 1½stdg. Kochen des 1,2-Diketons *I* mit 2 Tln.  $NH_2OH \cdot HCl$  in 60 Tln. Pyridin/Äthanol (1:1). Ausb. 82% d. Th. Aus Butanol Schmp. 201—203° (Lit.<sup>1)</sup>: 201—203°).

$C_{18}H_{20}N_2O_4$  (328.4) Ber. C 65.84 H 6.14 N 8.53  $OCH_3$  18.92

Gef. C 65.66 H 6.29 N 7.90  $OCH_3$  19.20

*Bis-[4-methoxy-benzyl]-glykolsäure*: 200 mg des 1,2-Diketons *I* in 15 ccm heißem Butanol wurden in eine siedende Lösung von 3 g KOH in 15 ccm Butanol eingegossen und 10 Min. lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Äther zugegeben und zweimal mit je 10 ccm Wasser ausgeschüttelt. Aus den vereinigten wäßr. Schichten fiel nach Ansäuern die Glykolsäure aus. Ausb. 134 mg (65% d. Th.). Schmp. 166.5—167° (aus Äthanol), in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>1)</sup>.

*Methylester*: Mit Diazomethan in Äther. Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 113—114° (Lit.<sup>1)</sup>: 114—115°). Ausb. 90% d. Th.

*4,5-Bis-[4-methoxy-benzyl]-imidazol (IV)*: In einer Lösung von 75 ccm Ameisensäure, 55 ccm Acetanhydrid und 22 g Ammoniumcarbonat wurden 10 g *III* 7 Stdn. zum Sieden erhitzt. Der braunen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Reaktionslösung ließ sich mit Benzol 2-Formylamino-1,4-bis-[4-methoxy-phenyl]-butanon-(3) entziehen. Beim Neutralisieren der wäßr. Schicht mit Ammoniak schied sich *IV* in farblosen Flocken ab. Ausb. 4.5 g (43.7% d. Th.). Schmp. 103—104° (aus Benzol/Petroläther).

Die im benzolischen Extrakt enthaltene Formylaminoverbindung konnte durch 1 stdg. Erhitzen (Ölbad 120°) mit 28 g Ammoniumacetat in 50 ccm Eisessig ebenfalls in IV übergeführt werden. Es wurden weitere 1.65 g gewonnen. Gesamtausb. 59.7% d. Th.

$C_{19}H_{20}N_2O_2$  (308.4) Ber. C 74.00 H 6.54 N 9.0 OCH<sub>3</sub> 20.12

Gef. C 73.90 H 6.41 N 8.8 OCH<sub>3</sub> 20.24

Mol.-Gew. 318 (in Campher) aktives H gef. 1.07 (ZEREWITINOFF)

IV ist gut löslich in Säuren und Laugen, Alkoholen und Benzol, schwerlöslich in Petroläther.

**4.5-Bis-[4-hydroxy-benzyl]-imidazol:** Eine Lösung von 500 mg IV in 10 ccm Eisessig wurde mit 10 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und unter vermindertem Druck eingengt. Der braune Rückstand löste sich fast vollständig in verd. Natronlauge. Beim Neutralisieren fiel aus der mit Aktivkohle behandelten Lösung die *Di-hydroxyverbindung* aus. Ausb. 308 mg (67.8% d. Th.). Farblose Kristalle aus Methanol. Schmp. 247.5–248.5°.

$C_{17}H_{16}N_2O_2$  (280.3) Ber. C 72.83 H 5.75 N 9.99

Gef. C 72.55 H 5.93 N 10.00 Mol.-Gew. 295 (in Campher)

Die Verbindung löst sich gut in Lauge und Alkoholen, sehr schwer in Aceton.

**4.5-Bis-[4-methoxy-benzoyl]-imidazol (II):** 400 mg IV wurden mit 2 g Natriumdichromat in 10 ccm Eisessig 3 bis 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Der beim Einengen i. Vak. verbleibende Rückstand wurde mit 5 ccm heißem Wasser verrieben und dreimal mit je 5 ccm Wasser ausgekocht; er löste sich dann fast vollständig in warmer, verd. Schwefelsäure. Beim Neutralisieren des Filtrats mit Ammoniak fielen farblose Kristalle aus. Ausb. 313 mg (71.6% d. Th.). Stark lichtbrechende Prismen aus Methanol. Schmp. 173–174° (Lit.<sup>1)</sup>: 173–174°).

$C_{19}H_{16}N_2O_4$  (336.3) Ber. C 67.85 H 4.79 N 8.33 OCH<sub>3</sub> 18.43

Gef. C 67.65 H 5.05 N 8.44 OCH<sub>3</sub> 18.62

Mol.-Gew. 310 (in Campher)

**Bis-2.4-dinitrophenylhydrazon:** Durch Erwärmen mit überschüss. 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-hydrochlorid in Äthanol. Orangerote Prismen aus Pyridin/Äthanol. Schmp. 278–279° (Lit.<sup>1)</sup>: 278–279°). Ausb. 61% d. Th.

$C_{31}H_{24}N_{10}O_{10}$  (696.3) Ber. N 20.10 Gef. N 19.88

**3',6'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyridazino[4',5':4,5]imidazol (V):** 335 mg des 1.4-Diketons II und 0.46 ccm Hydrazinhydrat wurden in 14 ccm Äthanol 30 Min. gekocht. Farblose Kristalle aus Methanol. Schmp. 263–264°. Ausb. 145 mg (44.2% d. Th.).

$C_{19}H_{16}N_4O_2$  (332.2) Ber. N 16.86 Gef. N 17.12 Mol.-Gew. 317 (in Campher)

***α,α'*-Bis-[4-methoxy-benzyliden]-bernsteinsäure-dinitril (VIa):** Aus einer Lösung von 5.5 g 4-Methoxy-benzaldehyd und 3.2 g Bernsteinsäure-dinitril in 15 ccm *n* Kaliummetholat kristallisierten nach einigen Min. gelbgrüne Prismen aus. Nach 6 Stdn. wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausb. 700 mg (11% d. Th.). Schmp. 228–229° (aus Pyridin oder Eisessig).

$C_{20}H_{16}N_2O_2$  (316.3) Ber. C 75.93 H 5.10 N 8.86 OCH<sub>3</sub> 19.61

Gef. C 75.91 H 5.28 N 9.04 OCH<sub>3</sub> 19.30

Mol.-Gew. 304 (in Campher)

**5-Imino-4-[4-methoxy-benzyliden]-pyrrolidon-(2):** Aus dem Filtrat der vorstehenden Verbindung setzte sich in 3 Tagen ein gelber Niederschlag ab. Beim Ausrühren mit 0.2 *n* HCl löste sich der größte Teil und flockte nach Neutralisation aus. Schmp. 258–259° (aus Pyridin/Wasser).

$C_{12}H_{12}N_2O_2$  (216.2) Ber. C 66.80 H 5.58 N 12.90 OCH<sub>3</sub> 14.39

Gef. C 66.69 H 5.83 N 12.77 OCH<sub>3</sub> 14.25

*Hydrochlorid*: Kristalle aus Methanol. Zers. über 230°.

$C_{12}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$  (252.1) Ber. Cl 14.03 Gef. Cl 13.90

*Hydrobromid*: Kristalle aus Methanol. Zers. über 240°.

$C_{12}H_{12}N_2O_2 \cdot HBr$  (297.1) Ber. Br 26.89 Gef. Br 27.14

*Sulfat*: Kristalle aus Wasser. Zers. bei 260–262°.

$C_{12}H_{12}N_2O_2 \cdot \frac{1}{2} H_2SO_4$  (265.2) Ber. S 6.03 Gef. S 6.02

Die Base läßt sich in mehr als 20-proz. Ausbeute gewinnen, wenn die Reaktionslösung kurz auf 60° erwärmt wird. Dabei tritt lebhafte Reaktion ein. VIa entsteht auf diese Weise nicht.

*α,α'-Bis-[4-hydroxy-benzyliden]-bernsteinsäure-dinitril (VIb)*: 1.2 g der *Dimethoxyverbindung VIa* lösten sich in 80 ccm Eisessig und 15 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure bei 6stdg. Erhitzen vollständig auf. Nach dem Einengen i. Vak. wurde mit Wasser verdünnt und der Rückstand abgesaugt. Der in 2 n NaOH lösliche Anteil ließ sich nach Ansäuern ausäthern. Nach Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Äthers blieb VIb als intensiv gelbes Pulver zurück. Ausb. 600 mg (55% d. Th.). Kristallisation aus Methanol/Wasser, dann Pyridin/Wasser. VIb zersetzt sich oberhalb von 275°.

$C_{18}H_{12}N_2O_2$  (288.3) Ber. C 74.99 H 4.20 N 9.72 Gef. C 74.72 H 4.44 N 9.43

## ULRICH SCHMIDT und GÜNTER GIESSELMANN

Synthesen mit den Thioamiden der Malonsäure, III<sup>1)</sup>

(Synthesen in der Aderminreihe, I)

### Umwandlungen der Cyan-thiopyridone in Cyanpyridine durch Oxydation und Reduktion

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 14. April 1960)

*Herrn Prof. Dr. Dr. K. W. Merz zum 60. Geburtstag gewidmet*

3-Cyan-thiopyridone (z. B. I) lassen sich in Cyanpyridine (z. B. V) umwandeln, entweder über die Zersetzung der Pyridinsulfonsäuren (z. B. entspr. IV) oder besser durch Reduktion der α-Methylmercapto-pyridine (XIV) mit Zink/Säure. Die Pyridin-α-sulfonsäure (X) zerfällt — anders als Picolinsäure — über ein Pyridinkation, das in Gegenwart von Wasser Pyridon (XII) und mit Hydrazin ein Amino-pyrazolo-pyridin bildet (XIII).

β-Cyan-α-thiopyridone entstehen in sehr guter Ausbeute aus Cyan-thioacetamid und β-Diketonen<sup>1)</sup>. Wir haben ihre Umwandlung in β-Cyan-pyridine untersucht, die wertvolle Ausgangsstoffe verschiedener Aderminsynthesen sind.

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: U. SCHMIDT und H. KUBITZEK, Chem. Ber. 93, 1559 [1960].