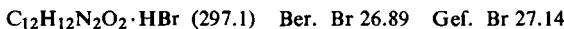


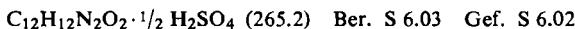
**Hydrochlorid:** Kristalle aus Methanol. Zers. über 230°.



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



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



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.

**a,a'-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 6 stdg. 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°.



**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 Pyridinsulfinsäuren (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).

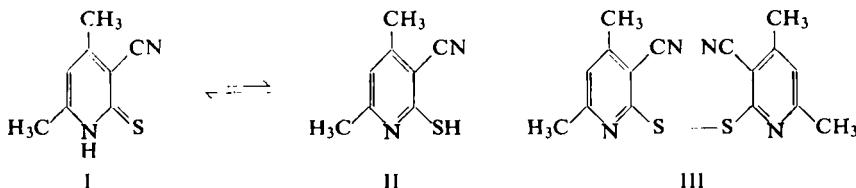
β-Cyan-α-thiopyridone entstehen in sehr guter Ausbeute aus Cyan-thioacetamid und β-Diketonen<sup>1)</sup>. Wir haben ihre Umwandlung in β-Cyan-pyridine untersucht, die wertvolle Ausgangsstoffe verschiedener Aderminsynthesen sind.

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

## OXYDATIONSVERSUCHE

Imidazole<sup>2-7)</sup> und Thiazole gewinnt man häufig durch oxydative Entschwefelung leicht zugänglicher  $\alpha$ -Mercaptoderivate. Nach Untersuchungen von I. E. BALABAN und H. KING<sup>8)</sup> zerfällt dabei die instabile Imidazol-sulfinsäure-(2) unter Bildung von Imidazol. Imidazol-sulfonsäuren-(2) sind dagegen beständig. Auch bei der Entschwefelung der Mercaptothiazole<sup>9-13)</sup> wird der Schwefel auf der Sulfinsäurestufe eliminiert<sup>13)</sup>. Große Bedeutung hat diese Reaktion bei der Aneurinsynthese<sup>14-16)</sup>. — In der Hoffnung, diese oxydative Entschwefelung — die bei den Derivaten des „pyridinähnlichen“ Thiazols so glatt verläuft — auch auf die  $\beta$ -Cyan- $\alpha$ -thiopyridone übertragen zu können, haben wir deren Oxydationsprodukte<sup>17)</sup> untersucht:

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder mit Jod in Kaliumcarbonatlösung entstehen Disulfide (z. B. III). In saurer und neutraler Lösung — wo die Thiopyridone in der Thioamidstruktur (I) und nicht als Mercaptopyridine (II) vorliegen — verhalten sich die Disulfide als „energiereiche“ Verbindungen mit starker Tendenz, den stabilen Thioamidzustand zurückzubilden: In Pyridin/Wasser wird  $H_2S$  und in saurer Lösung  $HJ$  dehydriert. (Ähnlich leicht bilden auch 2-Acetylmercapto-pyridine die Verbindung I zurück und sind infolgedessen starke Acylierungsmittel.)



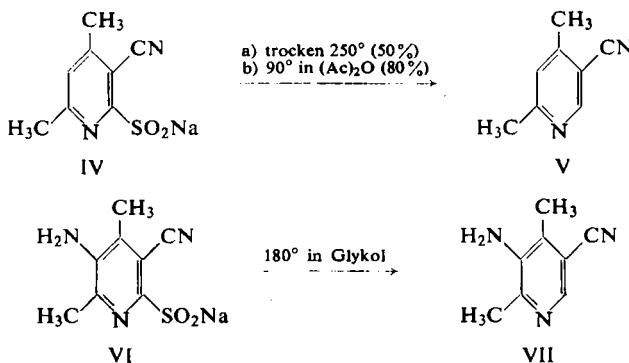
Bei Oxydation der Thiopyridone in stark alkalischer Lösung werden die primär entstehenden Disulfide zu Thiopyridonen und Sulfensäuren hydrolysiert. Aus letzteren entstehen durch Oxydation oder Dismutation Sulfinsäuren. Bis hierher läuft die Reaktion schnell unter großer Wärmetönung ab. Die Weiteroxydation zu Sulfon-

- 2) A. WOHL und W. MARCKWALD, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 568, 1353 [1889]; W. MARCKWALD, ebenda **25**, 2354 [1892].
- 3) A. SONN, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4666 [1908].
- 4) T. O. NORRIS und R. L. MCKEE, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1056 [1955].
- 5) S. AKABORI und S. NUMANO, J. chem. Soc. Japan **53**, 207 [1932]; C. **1933** I, 2109.
- 6) F. L. PYMAN, J. chem. Soc. [London] **99**, 668, 2172 [1911].
- 7) I. D. LAMB und F. L. PYMAN, J. chem. Soc. [London] **125**, 706 [1924].
- 8) J. chem. Soc. [London] **1927**, 1858.
- 9) E. OCHIAI, J. pharmac. Soc. Japan **58**, 1025 [1938]; C. A. **33**, 3791 [1938].
- 10) F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co.; Engl. Pat. 492637 v. 23. 9. 1938; C. A. **33**, 1760 [1939].
- 11) HOFFMANN-LA ROCHE (H. SPIEGELBERG), Amer. Pat. 2179984 v. 14. 9. 1940; C. A. **34**, 1687 [1940].
- 12) E. R. BUCHMAN, A. O. REIMS und H. SARGENT, J. org. Chemistry **6**, 764 [1941].
- 13) R. T. VANDERBILT & Co. (Wm. F. RUSSEL), Amer. Pat. 2509453 und 2509454 v. 30. 5. 1950; C. A. **44**, 7885 [1950].
- 14) D. J. HENNESSY, S. WARNER und J. TRUHLAR, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 216 [1941].
- 15) T. MATSUKAWA, M. OHTA und T. MATSUNO, J. pharmac. Soc. Japan **63**, 216 [1943]; C. A. **45**, 4724 [1951].
- 16) K. WASHINI, J. pharmac. Soc. Japan **66**, 62 [1946]; C. A. **45**, 6207 [1951].
- 17) Über Oxydation der  $\alpha$ -Thiopyridone zu Disulfiden und Sulfonsäuren, vgl. R. C. ELDERFIELD, Heterocyclic Compounds I, S. 609, John Wiley & Sons, London 1950.

säuren verläuft (wie in der Reihe des Imidazols, Thiazols und Thioharnstoffs) viel langsamer.

Aus der Oxydationslösung von I ließ sich durch Ansäuern die freie Sulfinsäure nicht gewinnen. Ihre Salze sind jedoch stabil. Das schwer lösliche Ammoniumsalz (entspr. IV) fällt mit Ammoniumchloridlösung. Für die Entschwefelungsversuche wurde die Oxydationslösung eingedampft und der Rückstand verwendet, der vorwiegend aus dem Natriumsulfinat (IV) besteht. Weder in neutraler noch in saurer Lösung erhielten wir daraus beim Erhitzen ein Cyanpyridin. Erst trockene Zersetzung von IV lieferte in 50-proz. Ausb. das Pyridinderivat V. Bessere Ausbeuten (80% d. Th.) erhält man beim Erwärmen von IV in Eisessig/Acetanhydrid. Letztere Zerfallsreaktion ließ sich jedoch nicht auf die Aminosulfinsäure VI übertragen, deren Umwandlung in ein Amino-cyanpyridin im Zusammenhang mit Syntheseversuchen in der Aderminreihe interessierte. Erst beim Erhitzen in Glykol auf 180° in Gegenwart von Benzoesäure entstand aus VI in mäßiger Ausbeute das Pyridinderivat VII.

Im Unterschied zu den Pyridylsulfinsäuren IV und VI spaltet die  $\alpha$ -Picolyl-sulfinsäure — deren Lithiumsalz man aus Picolyl-lithium und SO<sub>2</sub> leicht erhält und bei der die Sulfinsäuregruppe an einem stark positivierten C-Atom gebunden ist — äußerst leicht SO<sub>2</sub> ab unter Bildung von Picolin.

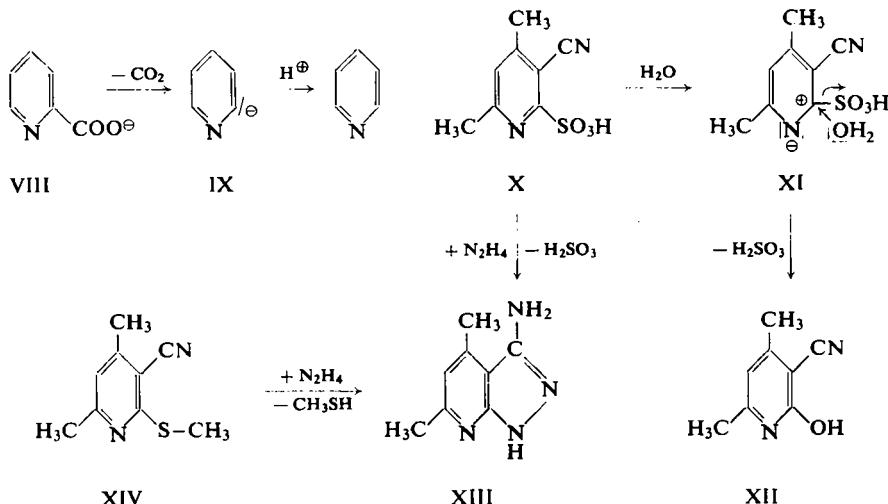


Mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd bilden sich aus den  $\alpha$ -Thiopyridonen Pyridinsulfonsäuren (z. B. X), die bei starkem Ansäuern der Oxydationslösung ausfallen, aber schon beim Umkristallisieren aus Wasser und vollständig beim Kochen in saurer Lösung unter Abspaltung von Schwefeldioxyd in Pyridone übergehen. Der Zerfall der  $\alpha$ -Pyridinsulfonsäure und die Decarboxylierung der  $\alpha$ -Picolinsäure verlaufen also nach ganz verschiedenen Chemismen: Das Anion der *Carbonsäure* (VIII) zerfällt in CO<sub>2</sub> und ein Bruchstück mit *Carbeniatkohlenstoffatom* (IX), das mit einem Proton Pyridin bildet<sup>18)</sup>. Aus der *Sulfonsäure* X bildet sich dagegen durch einen *nucleophilen* Angriff (XI) das Pyridon XII.

Mit Hydrazin reagiert die Sulfonsäure ganz entsprechend. Das primäre Produkt ( $\alpha$ -Hydrazino- $\beta$ -cyan-pyridin) schließt dann den Ring zum Pyrazolopyridin XIII. (Im IR-Spektrum des Reaktionsproduktes fehlt nämlich die Schlüsselbande der

<sup>18)</sup> Literaturzusammenstellung: Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. VIII, S. 485, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

Nitrilgruppe bei 2200—2300/cm; vgl. auch eine analoge Ringschlußreaktion in der Benzolreihe<sup>19).</sup>)



Ähnliche elektrophile Reaktionen einer Sulfonsäure, deren Sulfongruppe an einem stark positivierten C-Atom haftet, liegen möglicherweise den von W. WALTER<sup>20)</sup> beobachteten guanidierenden Reaktionen der Formamidinsulfinsäure zugrunde, aus der in alkalischer Lösung durch Oxydation oder Disproportionierung leicht die Sulfonsäure entsteht; diese stellt vielleicht das eigentliche guanidierende Agens dar und bildet über einen S<sub>N</sub>2-Chemismus mit Glycin das beobachtete Glycocayamin.

#### REDUKTIONSVERSUCHE

Wie die  $\alpha$ -Pyridinsulfonsäure X, nur bedeutend langsamer, reagiert auch der  $\alpha$ -Pyridylthioäther XIV mit Hydrazin. Hier genügt nicht kurzes Aufkochen, sondern erst tagelanges Erhitzen in der Bombe führt zu teilweisem Umsatz, unter Abspaltung von Methylmercaptan und Bildung von XIII. Die Reaktion überrascht beim Thioäther weniger als bei der Sulfonsäure. Die Thioäthergruppe am positivierten Kohlenstoffatom reagiert ja häufig als Pseudohalogenen (vgl. die Reaktionen der Isothiuroniumsalze, Thioäthercyclammoniumsalze<sup>21)</sup> und Trithioniumsalze<sup>22–24)</sup> mit Aminen und Methylenverbindungen). Ähnlich der reduktiven Entfernung des Halogens aus  $\alpha$ -Chlorpyridinen hielten wir deshalb auch eine Eliminierung der Thioäthergruppe aus der  $\alpha$ -Stellung mit nascierendem Wasserstoff für möglich. Mit Zink und Säure ließ sich diese Reaktion bei einigen  $\alpha$ -Methylmercapto-pyridinen (XIV, XV, XVII) auch verwirklichen. Entscheidend für den eindeutigen Verlauf ist die Qualität des Zinks. Nur sehr reines Metall eliminiert zuerst die Methylmercaptogruppe. Bei der Reaktion von

19) E. W. PARRELL, J. chem. Soc. [London] 1959, 2364. 20) Angew. Chem. 67, 275 [1955].

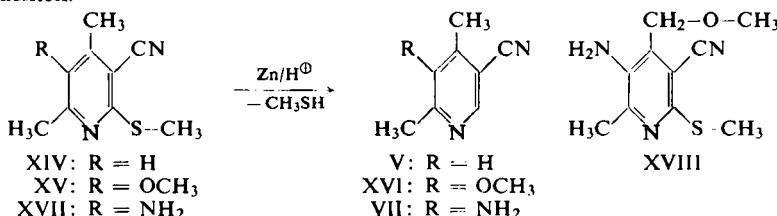
21) z. B. in der Zusammenstellung von P. KAINRATH, Angew. Chem. 60, 36 [1948].

22) A. LÜTTRINGHAUS und U. SCHMIDT, Chemiker-Ztg. 77, 135 [1953].

23) U. SCHMIDT, R. SCHEURING und A. LÜTTRINGHAUS, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

24) U. SCHMIDT, A. LÜTTRINGHAUS und F. HÜBINGER, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

XV mit *technischem* Zinkblech konnten wir gleichzeitige Reduktion der Nitrilgruppe beobachten.



Die Eliminierung der Methylmercaptogruppe mit Zink/Essigsäure aus dem Thioäther XVIII, der in naher Beziehung zum Adermin steht, verlief nur unter *gleichzeitiger* Reduktion der  $\gamma$ -Methoxymethylgruppe zum Methyl.

Die Entschwefelung der Thiopyridone (z. B. I) mit Raney-Nickel in wäßrig-alkalischer Lösung gelang uns nicht. Unter Entwicklung des am Nickel adsorbierten Wasserstoffs wurden die Thiopyridone an der Metallocberfläche fixiert und nach Auflösen des Nickels in verdünnter Säure unverändert zurückgewonnen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. A. LÜTRRINGHAUS für viele Ratschläge, der Firma E. MERCK AG, Darmstadt, und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für finanzielle Unterstützung.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Bis-[2,4-dimethyl-5-cyan-pyridyl-(6)]-disulfid (III):** Man löst 2,4-Dimethyl-5-cyan-6-thiopyridon (I) in überschüssiger, währ. warmer Kaliumcarbonatlösung und lässt die berechnete Menge äthanol. 10-proz. Jodlösung zutropfen. Den Niederschlag kristallisiert man aus Butanol und Benzol um. Die Ausb. an farblosen Kristallen ist nahezu theoretisch. Schmp. 173°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$  (326.4) Ber. C 58.87 H 4.32 Gef. C 58.81 H 4.41

**2,4-Dimethyl-5-cyan-6-thio-pyridon (I) aus seinem Disulfid III:** In die Pyridinlösung des Disulfids leitet man Schwefelwasserstoff, wobei das Thiopyridon schnell ausfällt. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig beträgt der Schmp. und Misch-Schmp. 264°.

**2,4-Dimethyl-5-cyan-pyridin-sulfinsäure-(6) (entspr. IV):** In eine Lösung von  $1/2$  Mol I und 20 g NaOH in 200 ccm Wasser lässt man unter Turbinieren und Eiskühlung 1 Mol Wasserstoffperoxyd einlaufen, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen darf. Aus der währ. Oxydationslösung fällt mit konz. Ammoniumchloridlösung das Ammoniumsalz entspr. IV, das aus heißem Wasser umkristallisiert wird.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{S}[\text{NH}_4]$  (213.2) Ber. C 45.05 H 5.20 N 19.71 Gef. C 45.54 H 5.27 N 19.42

Zu dem im folgenden beschriebenen Spaltungsversuch wurde der nach Abdampfen des Wassers i. Vak. bei höchstens 40° gewonnene pulvrige Rückstand der Oxydationslösung verwendet.

#### 2,4-Dimethyl-5-cyan-pyridin (V)

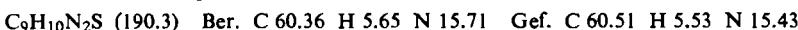
a) Durch trockene Zersetzung von IV: 900 mg trockenes Natriumsalz IV werden mit 2 g Kupferpulver innig vermischt und in einem schwach abwärts geneigten Reagenzglas auf etwa 250° erhitzt, wobei unter Aufblähen und Verkohlen eine heftige Reaktion einsetzt. Es entstehen zuerst gelbliche Dämpfe, dann ein fast farbloses Kondensat, das an der kalten Mündung des Glases zu zentimeterlangen Kristallen erstarrt (350 mg Rohprodukt); aus Petroläther Schmp. 57–58°.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$  (132.2) Ber. C 72.70 H 6.10 N 21.20 Gef. C 72.44 H 6.02 N 21.07

b) Durch Erwärmen des Ammoniumsalzes (entspr. IV) in Acetanhydrid: 3 g trockenes Ammoniumsalz werden in 100 ccm Acetanhydrid/Eisessig (1:1) einige Minuten auf 80–90° erwärmt. Man zerstört das Anhydrid mit Äthanol in der Kälte, dampft i. Vak. auf dem Wasserbad ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf, macht mit Natronlauge stark alkalisch und äthert aus. Die äther. Lösung liefert beim Aufarbeiten 80% d. Th. V. Aus Petroläther Schmp. 57–58°. Misch-Schmp. 57°.

c) Durch Reduktion des 6-Methylmercapto-2,4-dimethyl-5-cyan-pyridins (XIV)

6-Methylmercapto-2,4-dimethyl-5-cyan-pyridin (XIV): 40 g I werden in 50 ccm Dimethylsulfat bei 100° so langsam eingetragen, daß alles homogen bleibt. Man gießt in Wasser, nutzt nach dem Erstarren ab und erhält beim Umkristallisieren aus Äthanol 41.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 168–170°.

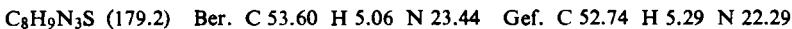


Reduktion von XIV: 28.8 g XIV werden in 300 ccm 50-proz. Essigsäure gelöst und mit 30 g reinen Zinkfolien gekocht. Wenn beim Verdünnen einer Probe mit Wasser die entstehende Lösung klar bleibt, ist die Reaktion fast beendet. Man kocht noch 1/2 Stde. weiter, dampft i. Vak. bis zur Trockene ein, löst das Zinksalz durch Zugabe starker Natronlauge und äthert nach dem Erkalten dreimal aus. Beim Aufarbeiten der äther. Lösung erhält man 18 g vom Sdp.<sub>12</sub> 110°. Farblose Kristalle vom Schmp. 57–58°, Misch-Schmp. 57°.

2,4-Dimethyl-3-benzolazo-5-cyan-6-thio-pyridon: 26 g 3-Benzolazo-acetylacetone, 15.3 g Cyanthioacetamid und 20 g geglühtes Kaliumcarbonat werden in 200 ccm Aceton 4 Stdn. unter scharfem Rühren und Rückfluß erhitzen. Man läßt 2 Tage im Eisschrank stehen und saugt 55 g rohes Kaliumsalz ab. Mit verd. Essigsäure erhält man das freie Thion in rotbraunen Kristallen.

3-Amino-2,4-dimethyl-5-cyan-6-thio-pyridon: 55 g rohes Kaliumsalz löst man in 500 ccm kochendem Äthanol und gießt in die Lösung portionsweise 65 g Natriumdithionit in 300 ccm Wasser ein. Man läßt einen Tag im Eisschrank stehen und saugt 18 g Rohprodukt ab. Gelbe Kristalle, die sich ab 250° dunkel färben und bei etwa 300° zersetzen.

Analyse eines Produktes, das durch Aufnehmen in 2 n NaOH, Filtrieren und Ansäuern gereinigt wurde:

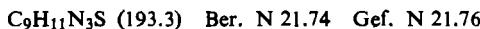


3-Amino-2,4-dimethyl-5-cyan-pyridin-sulfinsäure-(6) (entspr. VI): 3-Amino-2,4-dimethyl-5-cyan-6-thio-pyridon wird, wie bei IV beschrieben, zur Sulfinsäure oxydiert und die Sulfinsäurelösung i. Vak. eingedampft.

3-Amino-2,4-dimethyl-5-cyan-pyridin (VII)

a) Durch Spaltung von VI: Der Lösung von 2.33 g VI in 20 ccm Glykol läßt man bei 180° unter Stickstoff die Lösung von 1.5 g Benzoesäure in Glykol zutropfen, wobei Schwefeldioxyd entweicht. Nach dem Erkalten gibt man eine Lösung von 3 g Pikrinsäure in 30 ccm Äthanol dazu und saugt nach einer Stunde 2.3–2.6 g Pikrat ab. Schmp. 228–230° (Zers.). Misch-Schmp. mit dem Pikrat von 3-Amino-2,4-dimethyl-5-cyan-pyridin 226°.

b) Durch Reduktion von 3-Amino-6-methylmercapto-2,4-dimethyl-5-cyan-pyridin (XVII): Durch Methylieren des Thions mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung erhält man in 95-proz. Ausbeute XVII. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 152°.



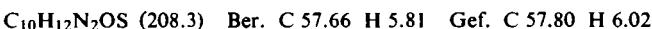
Man löst XVII in kochender 3 n HCl und reduziert so lange mit einem Überschuß von Zinkfolie, wie beim Verdünnen einer Probe der Reaktionslösung mit Wasser und Abpuffern mit reichlich Natriumacetat noch eine Trübung entsteht. Nach Beendigung der Reaktion macht man mit Natronlauge stark alkalisch, bis alles Zinkhydroxyd als Zinkat gelöst ist, und

filtriert nach dem Erkalten das Aminopyridin ab, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 196--197° schmilzt. Ausb. 60% d. Th.

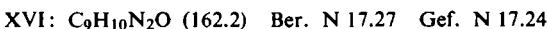
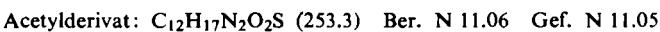


*Pikrat:* Schmp. 228--230°.

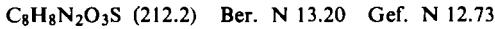
*3-Methoxy-6-methylmercapto-2,4-dimethyl-5-cyan-pyridin (XV):* 1 Mol *3-Acetoxy-2,4-dimethyl-5-cyan-6-thio-pyridon* wird in überschüss. 2 n NaOH gelöst und zur Hydrolyse der Acetoxygruppe 5 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend schüttelt man einige Minuten mit 1.2 Mol *Dimethylsulfat*, säuert an, nutscht ab und kristallisiert aus wenig Äthanol um. Ausb. 80% braunes Kristallpulver. In die Lösungen von  $\frac{1}{10}$  Mol dieses Kristallpulvers und 2.3 g Na in 200 ccm Äthanol lässt man  $\frac{1}{10}$  Mol Dimethylsulfat vorsichtig eintropfen. Man lässt einen Tag stehen, gießt anschließend in die vierfache Menge Wasser ein, nutscht nach einigen Stunden ab und gewinnt nach Umkristallisieren aus Äthanol, Benzol und Vakuumsublimation bei 100°/15 Torr farblose Kristalle, die bei 73° schmelzen.



*Reduktion von XV mit technischem Zinkblech:* 90 g XV werden in einer Mischung aus 500 ccm konz. Salzsäure und 400 ccm Wasser mit 100 g Zinkblech (technische Ware) so lange erhitzt, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser sich nicht mehr trübt. Man stellt mit konz. Natronlauge stark alkalisch, trennt das abgeschiedene Öl ab und erhält bei der Vakuumdestillation 25 g *3-Methoxy-2,4-dimethyl-5-cyan-pyridin (XVI)* vom Sdp.<sub>0.6</sub> 88--90° (Schmp. 43°) und 20 g *3-Methoxy-6-methylmercapto-2,4-dimethyl-5-aminomethyl-pyridin* vom Sdp.<sub>0.6</sub> 90--110°. Letzteres bindet an der Luft begierig Kohlendioxyd unter Bildung eines lockeren, pulvriegen Carbonates. Mit Acetanhydrid entsteht das Acetyl derivat vom Schmp. 168°.



*2,4-Dimethyl-5-cyan-pyridin-sulfonsäure-(6) (X):* In eine Lösung von 80 g *I* und 20 g NaOH in 200 ccm Wasser lässt man unter Turbinieren und Kühlen mit Kältemischung 170 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd eintropfen. Man lässt anschließend noch 1 Stde. in der Kälte stehen, kühlt dann auf 0° und versetzt mit 100 ccm konz. Salzsäure, wobei man die Temperatur durch Zugabe von Eisstücken auf 0° hält. Nach einigen Stunden saugt man ab, spült mit Eiswasser und Äthanol und lässt an der Luft trocknen. Ausbeute 60--65 g *Sulfonsäure*. Analyse des Rohproduktes (die Sulfonsäure spaltet beim Umkristallisieren Schwefeldioxyd ab):



*2,4-Dimethyl-5-cyan-pyridon-(6) (XII):* 20 g *Sulfonsäure X* werden 10 Stdn. in 200 ccm 2 n HCl auf dem Wasserbad erhitzt. Man lässt erkalten und saugt 12 g *Pyridon* ab, das, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert, bei 282° schmilzt. Misch-Schmp. 283°.

*3'-Amino-2,4-dimethyl-pyrazolo-[4'.5':5.6]-pyridin (XIII):* a) 21 g *X* werden mit 30 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* aufgekocht. Die Mischung kocht meist von selbst noch einige Minuten weiter; andernfalls wird sie noch 10 Min. bei 120° gehalten. Man lässt einige Stunden in der Kälte stehen, saugt scharf ab, löst den Rückstand in HCl und fällt durch Zugabe von viel Natriumacetat 15 g Rohprodukt aus. Aus Butanol farblose Kristalle vom Schmp. 280°.



b) 3 g *XIV* werden mit 3 g 90-proz. *Hydrazinhydrat* 48 Stdn. auf 140° erhitzt (Messingbombe). Man saugt nach dem Erkalten 1.5 g Rohprodukt ab, das in HCl aufgenommen und durch Abpuffern mit Natriumacetat ausgefällt wird. Aus viel Butanol farblose Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. 280°.

*Lithiumsalz der  $\alpha$ -Picolyl-sulfinsäure:* In 100 ccm einer 0.7 m äther. *Phenyl-lithiumlösung* röhrt man 6.5 g  $\alpha$ -Picolin in 30 ccm Äther ein. Am nächsten Tag leitet man unter Eiskühlung in die tiefrote Lösung bis zur Sättigung *Schwefelkohlenstoff* ein. Man entfernt dann die Kühlung und leitet bis zur Beendigung der Reaktion unter häufigem Umschwenken weiter SO<sub>2</sub> ein. Zum Schluß ist die tiefrotbraune Färbung des Picolyl-lithiums verschwunden. Das ausgesetzte Lithiumsalz wird abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Die freie Sulfinsäure ließ sich nicht gewinnen. Auch Versuche zur Addition an Chinon und Acrylnitril waren vergeblich.

*Spaltung der Picolyl-sulfinsäure:* 1 g Lithiumsalz werden in 5 ccm Eisessig 2 Min. gekocht. Man stellt mit konz. Natronlauge stark alkalisch, wobei sich an der Oberfläche  $\alpha$ -Picolin abscheidet, und nimmt in Äther auf. Nach Vertreiben des Äthers löst man den Rückstand in Äthanol und fällt mit Äthanol. Pikrinsäurelösung das Pikrat. Aus Wasser gelbe Kristalle vom Schmp. 162°. Misch-Schmp. mit  $\alpha$ -Picolin-pikrat: 162°.

HELMUT ZINNER und CARL-GOTTFRIED DÄSSLER

Derivate der Zucker-mercaptale, XXI<sup>1)</sup>

## 2.4-Benzyliden- und 2.4-Äthyliden-D-glucuron-mercaptale

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 22. Januar 1960)

*Herrn Professor Dr. F. Micheel zum 60. Geburtstag gewidmet*

D-Glucuron-mercaptale werden in gut kristallisierte 2.4.5-Tribenzoyl-D-glucuron-mercaptale übergeführt. Daraus gewinnt man durch Abspalten von Mercaptan das 2.4.5-Tribenzoyl-*al-D*-glucuron, das als *p*-Nitro-phenylhydrazone charakterisiert wird. Durch Behandeln der D-Glucuron-mercaptale mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff erhält man 2.4-Benzyliden-D-glucuron-mercaptale, die durch Reduktion mit LiBH<sub>4</sub> 2.4-Benzyliden-D-glucose-mercaptale, durch Abspalten von Mercaptan das 2.4-Benzyliden-D-glucuron ergeben. Letzteres lässt sich mit LiBH<sub>4</sub> zum 2.4-Benzyliden-D-sorbit reduzieren. Durch Behandeln der D-Glucuron-mercaptale mit Acetaldehyd und Chlorwasserstoff gewinnt man 2.4-Äthyliden-D-glucuron-mercaptale. Daraus kann man in Analogie zu den entsprechenden Benzylidenverbindungen die 2.4-Äthyliden-D-glucose-mercaptale und das 2.4-Äthyliden-D-glucuron gewinnen, dessen Struktur durch Überführen in den 1.3.5.6-Tetraacetyl-2.4-äthyliden-D-sorbit bewiesen wird.

Vor einiger Zeit hatten wir D-Glucuron-mercaptale (I) durch Schütteln von D-Glucuron mit Mercaptanen und Salzsäure dargestellt. Aus der salzauren Lösung wurden die gebildeten Mercaptale mit Wasser als Öle ausgefällt, die durch Aufnehmen in Chloroform, Ausschütteln der Lösung mit Hydrogencarbonat und Einengen gereinigt wurden<sup>2)</sup>. Die D-Glucuron-mercaptale lassen sich allgemein mit

<sup>1)</sup> XX. Mitteil.: H. ZINNER, G. SYCH und F. SCHNEIDER, Chem. Ber. 93, 468 [1960].

<sup>2)</sup> H. ZINNER, C.-G. DÄSSLER und G. REMBARZ, Chem. Ber. 91, 427 [1958].