

THOMAS KAUFFMANN und HENRY MARHAN

mitbearbeitet von SIGLINDE BARCK und JUTTA SCHULZ

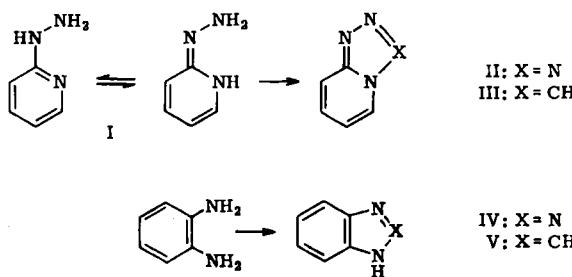
1.2.3.5-Thiatriazolo[5.4-*a*]pyridin-3-oxyd; Darstellung, Konstitutionsermittlung und Zersetzungreaktionen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 22. April 1963)

Aus 2-Hydrazino-pyridin wurde mit Thionylchlorid das Hydrochlorid einer gelben kristallinen Base gewonnen, für die die Struktur des 1.2.3.5-Thiatriazolo[5.4-*a*]pyridin-3-oxys (VI) oder das Tautomere VII) ermittelt wurde. Die Base, die ein neues Ringsystem enthält, ist bei Raumtemperatur nur in völlig trockenem Zustand beständig. In wäsr. Lösung tritt langsame, in verd. Salzsäure rasche Zersetzung zu 2-Hydrazino- und 2-Hydroxy-pyridin ein. Trockenes Erhitzen führt zu 2-Hydroxy-pyridin (93%), Erhitzen in Methanol bzw. chloroform. Stickstoffwasserstoffssäure zu 2-Methoxy- bzw. Tetrazolo-pyridin. Diazomethan methyliert zu 1-Methyl-1.2.3.5-thiatriazolo[5.4-*a*]pyridin-3-oxyd.

2-Hydrazino-pyridin, durch direkte Hydrazinierung¹⁾ von Pyridin mit Natriumhydrazid leicht zugänglich, reagiert mit salpetriger Säure bzw. Ameisensäure zu den Basen II und III^{2,3)}. Es verhält sich somit analog dem *o*-Phenyldiamin, das mit den beiden Reagenzien in IV und V übergeht⁴⁾. Da *o*-Phenyldiamin noch mit zahlreichen anderen Verbindungen unter Ringschluß reagiert⁵⁾, wobei nicht nur 5-, sondern auch 6- und 7-gliedrige Ringe gebildet werden, schienen Versuche, weitere Ringschlußreaktionen des *o*-Phenyldiamins auf 2-Hydrazino-pyridin (I⁷) zu übertragen,



1) TH. KAUFFMANN, J. HANSEN, CH. KOSEL und W. SCHOENECK, Liebigs Ann. Chem. **656**, 103 [1962].

2) R. G. FARGHER und R. FURNESS, J. chem. Soc. [London] **107**, 691 [1915]. Vgl. auch W. MARCKWALD und K. RUDZIK, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1111 [1903].

3) Ringschluß mit Trithiocohlensäure: W. H. MILLS und H. SCHINDLER, J. chem. Soc. [London] **123**, 321 [1923].

4) A. LADENBURG, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 222 [1876]; E. WUNDT, ebenda **11**, 826 [1878].

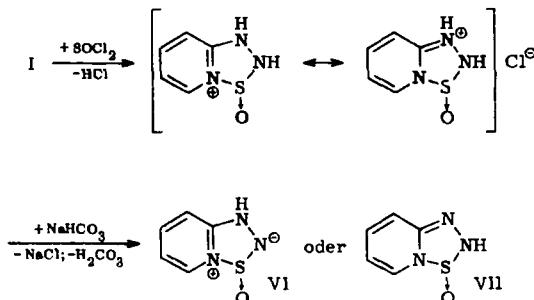
5) Lit.-Zusammenstellung: I. c. 6).

6) K. VOGT, Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt 1961.

reizvoll^{6,8)}. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Ringschlußreaktion des 2-Hydrazino-pyridins mit Thionylchlorid.

A. DARSTELLUNG DES 1,2,3,5-THIATRIAZOLO[5,4-*a*]PYRIDIN-3-OXYDS UND
KLÄRUNG DER KONSTITUTION

Wie *o*-Phenyldiamin⁹⁾ reagiert 2-Hydrazino-pyridin mit Thionylchlorid unter Ringschluß. Die Umsetzung äquimolarer Mengen der Komponenten in Äther bei Raumtemperatur führte zu einem ätherunlöslichen, blaßgelben, im folgenden als „Rohsalz“ bezeichneten Kristallpulver, das wegen seiner Zersetzunglichkeit nicht gereinigt wurde. Seine Analysenwerte stimmen annähernd auf die Summenformel $C_5H_5N_3OS \cdot HCl$. Beim Eintragen des Rohsalzes in eine wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung entstand in 45-proz. Ausbeute (bezogen auf I) eine zitronengelbe kristalline Base der Summenformel $C_5H_5N_3OS$ vom Schmp. 107°, der, wie unten gezeigt wird, die Konstitution VI oder – weniger wahrscheinlich – die tautomere Konstitution VII zukommt. Das mit ätherischer Salzsäure aus der Base gewonnene Monohydrochlorid ist, dem IR-Spektrum und dem Verhalten beim Misch-Schmp. zufolge, mit dem oben erwähnten „Rohsalz“ identisch. Demnach erfolgt der Ringschluß gemäß dem nachstehenden Schema bereits bei der Umsetzung des 2-Hydrazino-pyridins mit Thionylchlorid und nicht erst – was auch denkbar wäre – bei der Behandlung des „Rohsalzes“ mit Natriumhydrogencarbonat.



Zur Strukturaufklärung der Base vom Schmp. 107° trug wesentlich die Beobachtung bei, daß bei der Einwirkung von Wasser bereits bei Raumtemperatur Abbau zu 2-Hydrazino-pyridin (Ausb. ~40%; vgl. Abschnitt B) erfolgt. Auf Grund dieses Befundes, der Summenformel und der Bildungsweise kommen für die Base vom Schmp. 107° nur die Formeln VI–VIII in Frage, die sich durch die Stellung des am 5-Ring haftenden H-Atoms unterscheiden.

Die Struktur VIII ist unwahrscheinlich, da das IR-Spektrum einer verdünnten Chloroformlösung der Base im Bereich der OH- und NH-Valenzschwingungen nur eine Bande aufweist, die wegen ihrer Lage bei 3280/cm als NH- und nicht als OH-

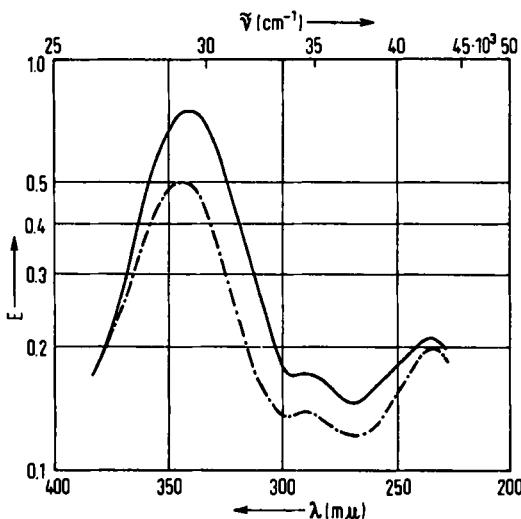
7) Eine Tautomerie, die der hier angenommenen entspricht, ist beim 2-Amino-pyridin nachgewiesen worden: S. J. ANGYAL und C. L. ANGYAL, J. chem. Soc. [London] 1952, 1461; C. L. ANGYAL und R. L. WERNER, ebenda 1952, 2911.

8) H. MARHAN, Diplomarb., Techn. Hochschule Darmstadt 1960.

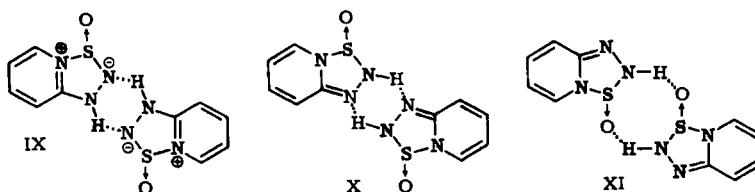
9) A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. 274, 262 [1893].

Banden anzusprechen ist¹⁰⁾. Zwischen den noch übrigen Formeln VI und VII, die jeweils mehrere mesomere Grenzformeln vertreten, ist eine endgültige Entscheidung vorerst nicht möglich. Da die Base vom Schmp. 107° bei der Einwirkung von Diazomethan, wie unten gezeigt wird, in ein Methyllderivat der Konstitution XII übergeht, dessen UV-Spektrum (Abbild.) dem der Ausgangsbase sehr ähnlich ist, kommt der Formel VI (1*H*-1.2.3.5-Thatriazolo[5.4-*a*]pyridin-3-oxyd¹¹⁾) die größere Wahrscheinlichkeit zu.

UV-Absorptionsspektren in
Chloroform von — Base
vom Schmp. 107° (λ_{\max} 342, 290,
235; λ_{\min} 295, 270) - - - -
1-Methyl-1.2.3.5-thatriazolo[5.4-*a*]pyridin-3-oxyd (λ_{\max} 345, 290,
235; λ_{\min} 298, 270). Konzentration: 0.1 mMol/l. Ordinate:
 $E = \log I_0/I$



In verdünnten Lösungen ist die Base vom Schmp. 107° monomer. Dies zeigt sowohl die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung (ber. 155.2; gef. 149.0) mit einer 0.023 molaren Benzollösung als auch das IR-Spektrum einer 0.05 *m* Chloroformlösung, das im Bereich der NH-Valenzschwingungsbanden nur eine intensive, scharfe Bande bei 3280/cm aufweist, zuzuschreiben einer nichtassoziierten NH-Gruppe¹⁰⁾. In 1.2 molarer, d. h. verhältnismäßig konzentrierter Chloroformlösung dagegen ist die Base, wie das IR-Spektrum zeigt (vgl. Anm.¹⁶⁾), weitgehend assoziiert. Die scharfe Bande bei 3280/cm ist jetzt verhältnismäßig schwach. Stattdessen treten 3 unscharfe Banden mit Maxima bei 3180¹²⁾, 3130 und 3060/cm auf, was darauf hindeutet, daß die Assoziate 3 verschiedene H-Brücken enthalten. Möglicherweise liegt ein Gleichgewicht der Dimeren IX–XI vor.



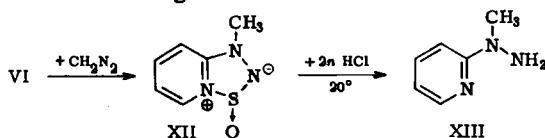
10) Vgl. L. J. BELLAMY, „The Infra-red Spectra of Complex Molecules“, Methuen & Co Ltd, London 1960.

11) Nomenklatur nach den Prinzipien von A. M. PATTERSON, L. T. CAPELL und D. F. WALKER, „The Ring Index“, Sec. Edit., American Chemical Society, 1960.

12) Diese Bande ist nur sehr schwach ausgeprägt. Im Gegensatz zu den beiden anderen Banden ist sie im IR-Spektrum einer 1 molaren Tetrachlorkohlenstoff-Lösung nicht zu erkennen.

Setzt man die Base vom Schmp. 107° in Äther bei Raumtemperatur mit Diazomethan um, so entsteht in 72-proz. Ausbeute eine bei 50–51° unter Zersetzung schmelzende zitronengelbe Verbindung, die gegenüber der Ausgangsverbindung um 1 C-Atom und 2-H-Atome reicher ist. Das IR-Spektrum zeigt die für die Methylgruppe charakteristische Bande nahe 1375/cm, dagegen keine Bande im Bereich der OH- und NH-Valenzschwingungen. Somit ist bei der Diazomethan-Einwirkung Methylierung und nicht etwa Ringerweiterung erfolgt, was im übrigen auch daraus hervorgeht, daß, wie erwähnt, die UV-Spektren (Abbild.) der Base vom Schmp. 107° und ihres Reaktionsprodukts vom Schmp. 50–51° sehr ähnlich sind.

Über die Stellung der Methylgruppe gibt ein Versuch Aufschluß, bei dem das Methylierungsprodukt bei 20° mit 2n HCl zersetzt wurde: Unter Schwefeldioxyd-Entwicklung und Abscheidung von Schwefel bildete sich das Hydrochlorid einer Base (Ausb. ~30%), die durch Vergleich mit dem nach A. E. TSCHITSCHIBABIN und I. L. KNUNJANZ¹³⁾ dargestellten 2-[α -Methyl-hydrazino]-pyridin (XIII) als solches identifiziert wurde. Da unter den Bedingungen der Zersetzungsreaktion eine Wanderung der Methylgruppe äußerst unwahrscheinlich ist, dürfte in der Base vom Schmp. 50–51° das 1-Methylderivat XII vorliegen.



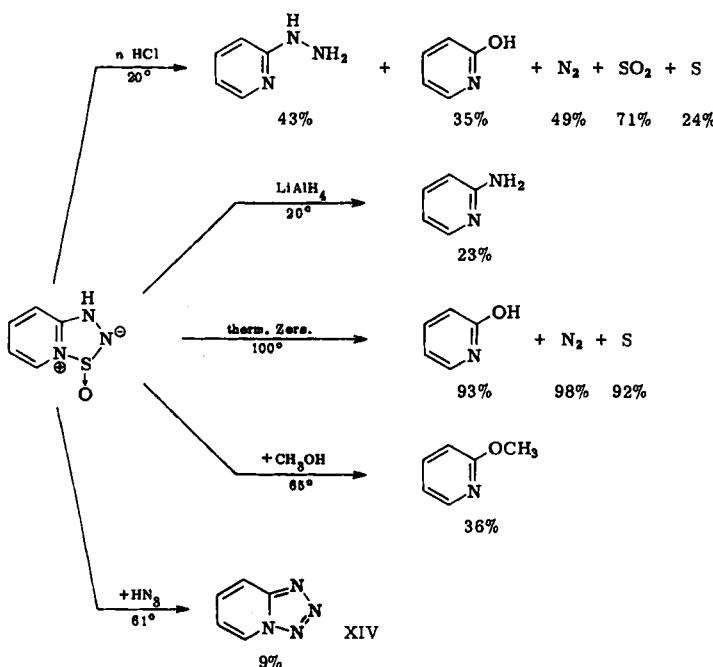
B. ZERSETZUNGSREAKTIONEN DES 1.2.3.5-THIATRIAZOLO[5.4-a]PYRIDIN-3-OXYDS

Bei Raumtemperatur wird die Base vom Schmp. 107° durch verdünnte Salzsäure innerhalb 1 Stde. so gut wie vollständig zu 2-Hydrazino-pyridin, 2-Hydroxy-pyridin, Stickstoff, Schwefel und Schwefeldioxyd abgebaut. Da zwei stabile Pyridin-Derivate entstehen, werden offenbar zwei Reaktionswege beschritten, und zwar, wie die im nachstehenden Schema angegebenen Ausbeuten an 2-Hydrazino- und 2-Hydroxy-pyridin zeigen, etwa im gleichen Maße. Eine entsprechende Zersetzungsreaktion erfolgt bereits bei der Einwirkung von Wasser, allerdings wesentlich langsamer. Ein zur Aufbewahrung bestimmtes Präparat der Base vom Schmp. 107° muß daher scharf getrocknet werden. — Mit Lithiumalanat wird die Base zu 2-Amino-pyridin abgebaut⁸⁾. Beim trockenen Erhitzen geht sie fast quantitativ in 2-Hydroxy-pyridin, Stickstoff und Schwefel über.

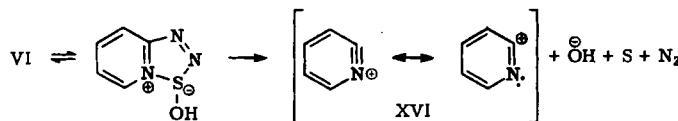
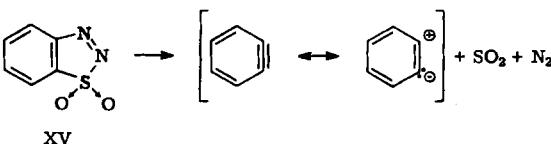
Hinsichtlich des Mechanismus der thermischen Zersetzung sind die folgenden Befunde bemerkenswert: Nimmt man die thermische Zersetzung in siedendem trockenem Chloroform vor und läßt, sobald die Stickstoff-Entwicklung einsetzt, eine Chloroformlösung von Stickwasserstoffsäure oder trockenes Methanol zutropfen, so bildet sich in ~10-proz. Ausbeute das Tetrazolo-pyridin XIV bzw. 2-Methoxy-pyridin, von denen das letztere sogar in 30–40-proz. Ausbeute anfällt, wenn die Zersetzung in siedendem Methanol erfolgt.

Auf Grund dieser Befunde ist es wahrscheinlich, daß die thermische Zersetzung der Base VI (oder VII), analog zur thermischen Zersetzung des 1.2.3-Benzothiadiazol-

¹³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2215 [1928].



1,1-dioxyd (XV) in Dehydrobenzol, SO₂ und N₂¹⁴⁾, zu dem bislang noch hypothetischen Hetarinium-Ion XVI¹⁵⁾ führt, das mit dem ebenfalls aus VI gebildeten Hydroxyl-Ion zu 2-Hydroxy-pyridin reagiert, in Gegenwart von Methanol oder Stickstoffwasserstoffsäure aber auch diese Verbindungen aufnimmt und dabei unter Abspaltung eines Protons in 2-Methoxy- bzw. Tetrazolo-pyridin (XIV) übergeht.



Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. 1,2,3,5-Thiatriazolo[5.4-*a*]pyridin-3-oxyd (VI oder VII)

a) *Darstellung:* In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Abgasrohr wurden 21.8 g (0.20 Mol) 2-Hydrazino-pyridin (I)^{1,2)} in 500 ccm wasserfreiem Benzol gelöst. Durch den Tropftrichter wurde unter gutem Rühren eine Lösung von 23.8 g (0.20 Mol)

¹⁴⁾ G. WITTIG und R. W. HOFFMANN, Chem. Ber. 95, 2718 [1962].

¹⁵⁾ Vgl. TH. KAUFFMANN und F.-P. BOETTCHER, Chem. Ber. 95, 950 [1962].

Thionylchlorid in 100 ccm wasserfreiem Benzol innerhalb von 10 Min. bei Raumtemperatur zugegeben. Nach Zugabe der ersten Tropfen der benzol. Thionylchloridlösung färbte sich die Lösung von I intensiv gelb. Bei der weiteren Thionylchlorid-Zugabe fiel ein hellgelber feinkristalliner Niederschlag aus. Während der Reaktion entwickelte sich Chlorwasserstoff, und das Reaktionsgemisch erwärmte sich auf 30–40°. Nach der Thionylchlorid-Zugabe rührte man noch 30 Min., saugte die Kristalle ab, wusch mit je 40 ccm wasserfreiem Benzol und wasserfreiem Äther und trocknete 1 Stde. i. Vak. über Paraffinschnitzeln und Kaliumhydroxyd. 40.5 g blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 167–169° (Zers.). Das IR-Spektrum und die Analyse dieses wegen der Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit nicht umkristallisierten „Rohsalzes“ zeigen, daß es im wesentlichen aus dem Monohydrochlorid der unten beschriebenen Base vom Schmp. 107° besteht.

$C_5H_5N_3OS \cdot HCl$ (191.5) Ber. C 31.34 H 3.16 Cl 18.50 N 21.93 S 16.73
Gef. C 30.56 H 3.71 Cl 21.98 N 19.31 S 12.67

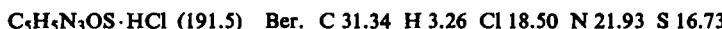
Um die Base in Freiheit zu setzen, wurden 20 g des „Rohsalzes“ innerhalb von 2–3 Min. bei Raumtemperatur portionsweise unter Rühren in eine Lösung von 12 g (0.14 Mol) *Natriumhydrogencarbonat* in 200 ccm Wasser eingetragen. Unter Kohlendioxyd-Entwicklung bildete sich ein hellgelber schaumiger Niederschlag. Nach der Zugabe des „Rohsalzes“ wurde der Niederschlag sofort in Äther aufgenommen. Man fügte zu diesem Zweck 150 ccm Äther zu, schüttelte durch und dekantierte nach der Entmischung die gelbe äther. Phase. Nach 4 maliger Wiederholung dieses Prozesses war der Niederschlag erschöpfend extrahiert. Die vereinigten, über Natriumsulfat getrockneten Ätherauszüge wurden i. Vak. auf 1/5 des ursprünglichen Vol. eingedampft, wobei die Temperatur der Ätherlösung auf 0–5° gehalten wurde. Die eingeeigte Lösung, aus der sich ein Teil der Base kristallin abgeschieden hatte, wurde mit einem Eis/Natriumchlorid-Gemisch auf –17° gekühlt. Nach 10 Min. wurden die ausgefallenen Nadeln (Schmp. 97–100°) abgesaugt, mit wenig eiskaltem Äther gewaschen und aus wasserfreiem Äther umkristallisiert, indem man sie bei Raumtemperatur in möglichst wenig Äther (490 ccm) löste, und die filtrierte Lösung nach Einengen auf 1/5 (bei 0–10°) mit Eis/Natriumchlorid-Gemisch kühlte. Die so erhaltene Substanz vom Schmp. 103° (7.1 g = 45.3%, ber. für $C_5H_5N_3OS$) ist nahezu rein. — Durch 4 maliges Umkristallisieren einer Probe aus wasserfreiem Äther wurden gelbe Nadeln vom konst. Zers.-P. 107° erhalten. Das IR-Spektrum dieser Reinsubstanz unterscheidet sich nur unwesentlich von demjenigen der bei 103° schmelzenden Fraktion. Offenbar wird der Zersetzungspunkt durch geringe Verunreinigungen verhältnismäßig stark herabgesetzt. Für die nachstehend beschriebenen Umsetzungen wurde stets das bei 103° schmelzende Präparat eingesetzt. — Wie im allgem. Teil dargelegt, handelt es sich bei der Base vom Schmp. 107° entweder um das *1H-1.2.3.5-Thiatriazolo[5.4-a]-pyridin-3-oxyd* (VI) oder — weniger wahrscheinlich — um das Tautomere VII. Im folgenden wird die Verbindung als VI bezeichnet.

$C_5H_5N_3OS$ (155.2) Ber. C 38.70 H 3.25 N 27.08 S 20.66
Gef. C 38.64, 39.00 H 3.44, 3.35 N 26.53, 26.81 S 20.19, 19.95
Ber. 1 akt. H 0.64%
Gef. akt. H bei 19° 0.57% Mol.-Gew. 149 (kryoskop. in Benzol¹⁶⁾
bei 90° 0.66%

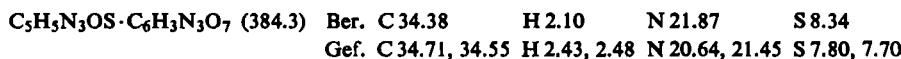
Das *Monohydrochlorid* fällt beim Versetzen der äther. Lösung der Base mit überschüssiger äther. *Salzsäure* in Nadeln aus, die bei 170–173° verpuffen. Das IR-Spektrum ist mit dem-

¹⁶⁾ Nahezu gesättigte, 0.023 m Lösung. Mol.-Gewichtsbestimmungen mit konzentrierten Lösungen der Base VI wurden nicht durchgeführt. Solche Bestimmungen werden dadurch erschwert, daß Dioxan oder Phenol, die die Base gut lösen und für Mol.-Gewichtsbestimmungen mit einer Beckmann-Apparatur geeignet sind, auf VI zersetzend wirken.

jenigen des „Rohsalzes“ (s. o.) nahezu identisch. Bei allen Versuchen, das Hydrochlorid umzukristallisieren, trat Zersetzung ein.



Zur Darstellung des *Monopikrats* wurde eine Lösung von 100 mg der Base in 30 ccm wasserfreiem Äther mit überschüssiger äther. *Pikrinsäure* versetzt. Durch 2maliges Umkristallisieren des Niederschlags aus Äthanol (max. 45°) erhielt man 90 mg (36%) gelbe Nadeln vom konst. Schmp. 120° (Zers.).



b) *Thermische Zersetzung*: In einem Rundkölbchen, verbunden mit einem Azotometer, wurden 155 mg (1.0 mMol) der *Base VI* mit einem Ölbad langsam erwärmt. Bei 105–110° zersetzte sie sich unter Aufblähen und Bildung eines festen gelbbrauen Rückstandes; 65% des in VI enthaltenen *Stickstoffs*, d. h. 2 der 3 N-Atome wurden in Freiheit gesetzt. Der gelbbraune Rückstand wurde mit wenig Wasser angerieben. Durch Abfiltrieren des Ungleichen wurden 92% des in VI enthaltenen Schwefels als α -*Schwefel* vom Schmp. 112° erhalten. Die Papierchromatographie (Whatman-Papier Nr. 1; System n-Butanol/konz. Salzsäure/Wasser [10:2:1]; Sichtbarmachung der Flecken mit Joddampf) zeigte, daß die Lösung 2-Hydroxy-pyridin (R_F 0.63), aber kein 2-Hydrazino-pyridin (R_F 0.87) und Pyridin (R_F 0.43) enthielt. Zur Isolierung des 2-Hydroxy-pyridins wurde die wässr. Lösung zur Trockene eingedampft. Durch Anreiben des Rückstandes mit wenig Benzol und Absaugen wurden 93% d. Th. fast reines 2-Hydroxy-pyridin vom Schmp. 105° erhalten (IR-Spektrum; Misch-Schmp. mit authent. Subst. vom Lit.¹⁷⁾-Schmp. 106–107°).

c) *Zersetzung mit n HCl bei 20°*: 2.0 g (0.013 Mol) der *Base VI* wurden mit 10 ccm *n* HCl versetzt, wobei eine klare gelbe Lösung entstand, die sich für kurze Zeit orange färbte, dann wieder gelb wurde und sich schließlich unter Stickstoff-Entwicklung und Abscheidung von Schwefel entfärbte. Nach ~1 Stde. war die Stickstoff-Entwicklung beendet. Die farblose Lösung, in der Schwefel suspendiert war, roch schwach nach Schwefeldioxyd. — Der abgeschiedene *Schwefel* (24% des in VI enthaltenen Schwefels; Schmp. 113°; Misch-Schmp. mit α -Schwefel vom Schmp. 113°) wurde abgesaugt, das Filtrat mit Kaliumcarbonat gesättigt und 4 mal mit Chloroform extrahiert. Beim Eindampfen der vereinigten, über Natriumsulfat getrockneten Extrakte hinterblieb ein dunkelbrauner, teils kristalliner, teils öiger Rückstand. Durch Verreiben mit 1 ccm Benzol erhielt man 388 mg Kristalle vom Schmp. 98° (32% d. Th.). Die Substanz schmolz nach Umkristallisieren aus Benzol bei 105–106° und gab im Gemisch mit 2-Hydroxy-pyridin (Lit.¹⁷⁾-Schmp. 106–107°) keine Depression.

Die benzol. Mutterlauge der Kristallfraktion vom Schmp. 98° (s. o.) wurde zur Trockene eingedampft, der Rückstand in Äthanol gelöst und bis zur sauren Reaktion mit äthanol. *Pikrinsäure* versetzt. Durch Umkristallisieren der abgeschiedenen Kristalle erhielt man 85 mg (2%) 2-Hydrazino-pyridin-monopikrat (Misch-Schmp. mit einer Vergleichssubstanz²⁾).

Zur quantitativen Bestimmung der basischen Zersetzungsprodukte wurden 150 mg der *Base VI*, wie oben beschrieben, mit *n* HCl zersetzt. Ein abgemessener Teil des filtrierten Reaktionsgemisches wurde auf Whatman-Papier Nr. 1 aufgetragen und aufsteigend mit n-Butanol/konz. Salzsäure/Wasser (10:2:1) chromatographiert, wobei zum Vergleich 2-Hydrazino-pyridin (R_F 0.87), 2-Hydroxy-pyridin (R_F 0.63) und Pyridin (R_F 0.43) mitliefen. Das Chromatogramm wurde bei Raumtemperatur (ohne Gebläse) getrocknet und die Flecken mit Joddampf sichtbar gemacht. Pyridin war nicht nachweisbar. Durch Intensitätsvergleich

¹⁷⁾ W. KÖNIGS und R. GEIGY, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 590 [1884].

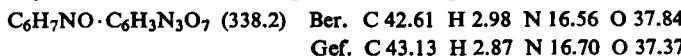
des mit Joddampf sichtbar gemachten 2-Hydrazino- und 2-Hydroxy-pyridin-Flecks mit den Flecken authent. Vergleichssubstanzen, die in verschiedenen Konzentrationen auf dem Chromatogramm mitliefen, wurde die Ausb. an 2-Hydrazino- und 2-Hydroxy-pyridin zu 43 bzw. 35% (geschätzter Fehler $\pm 5\%$) ermittelt.

Zur Bestimmung der *schwefeligen Säure* wurden 0.50 g der Base VI mit *n* HCl zersetzt, wie oben beschrieben. Nach Abfiltrieren des Schwefels wurde die nach Schwefeldioxyd riechende Lösung, die keine Sulfat-Ionen enthielt (Probe mit Bariumchlorid), mit 3 ccm konz. Ammoniak und 1 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt und 10 Min. gekocht. Aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung wurde das Sulfat mit 10-proz. Bariumchloridlösung gefällt. Dabei wurden 71% des in VI enthaltenen Schwefels als Bariumsulfat erhalten.

Die Messung des bei der Einwirkung von *n* HCl auf VI entwickelten *Stickstoffs* erfolgte, wie bei 1.b) beschrieben. Die Zersetzungreaktion wurde in dem von der Zerewitinoff-Bestimmung her bekannten Zweischenkelgefäß ausgeführt. Es wurden 0.49 Mol N₂/Mol Base VI entwickelt.

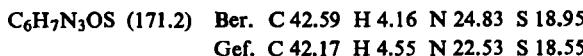
d) *Umsetzung mit Stickstoffwasserstoffsäure zu Tetrazolo-pyridin (XIV):* In die siedende, langsam Stickstoff entwickelnde Lösung von 7.8 g (0.050 Mol) des *Thiatriazolo-pyridin-S-oxys* in 50 ccm Chloroform ließ man innerhalb von 4 Stdn. 100 ccm über Natriumsulfat getrocknete 7-proz. Lösung von *Stickstoffwasserstoffsäure* (0.163 Mol) in Chloroform¹⁸⁾ eintropfen. Nach 4 stdg. Kochen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, wobei 5.4 g eines orangefarbenen, nach Pyridin riechenden, schmierigen Rückstandes hinterblieben. Bei dessen Digerieren mit 25 ccm heißem Wasser blieben 1.6 g Schwefel ungelöst. Aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Erkalten 550 mg (9.1%) plättchenförmige Kristalle vom Schmp. 158° ab, die durch Analyse, IR-Spektrum und Misch-Schmp. mit einer authent. Vergleichssubstanz als *Tetrazolo-pyridin* (XIV; Lit.²⁾-Schmp. 159° identifiziert wurden.

e) *Umsetzung mit Methanol zu 2-Methoxy-pyridin:* Eine Lösung von 3.0 g (0.019 Mol) des *Thiatriazolo-pyridin-S-oxys* in 40 ccm absol. *Methanol* wurde 12 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit äther. Salzsäure angesäuert und i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der schmierige Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Kaliumcarbonat gesättigt, wasserdampfdestilliert, und das Destillat nach Sättigen mit Kaliumcarbonat 4 mal ausgeäthert. Beim Eindampfen des getrockneten Ätherextrakts (Widmer-Spirale) hinterblieben 760 mg (36%) nahezu reines (IR-Spektrum) *2-Methoxy-pyridin*. Das aus der äther. Lösung der Base mit äther. *Pikrinsäure* gefällte und aus Äthanol umkristallisierte *Pikrat* vom Schmp. 163° gab im Gemisch mit dem aus authent. *2-Methoxy-pyridin*¹⁹⁾ dargestellten *Pikrat* vom Schmp. 164° keine Depression.



2. *1-Methyl-1.2.3.5-thiatriazolo[5.4-a]pyridin-3-oxyd (XII)*

a) *Darstellung:* Zu 4.0 g der *Base VI* ließ man unter Eiskühlung eine frisch bereitete benzol. *Diazomethan*-Lösung tropfen, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfand. Die Base ging dabei allmählich in Lösung. Die Lösung wurde im Wasserbad bei 30—40° i. Vak. zur Trockene eingedampft. Durch einmaliges Umkristallisieren des kristallinen Rückstands aus Petroläther (50—70°) erhielt man 3.1 g (72%) gelbe Nadeln vom konst. Schmp. 50—51°. Die Substanz ist leichter zersetzblich als die Base VI.



¹⁸⁾ J. v. BRAUN, Liebigs Ann. Chem. 490, 125 [1931].

¹⁹⁾ T. B. GRAVE, J. Amer. chem. Soc. 46, 1466 [1924].

Das aus äther. Lösung mit äther. *Pikrinsäure* gefällte *Monopikrat* schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol (maximal 45°) konst. bei 100° (Zers.).

$C_6H_7N_3OS \cdot C_6H_3N_3O_7$ (398.3) Ber. C 36.18 H 2.53 N 21.10 Gef. C 36.19 H 2.40 N 20.57

b) *Zersetzung in 2n HCl*: 1.0 g der Verbindung vom Schmp. 50—51° wurde bei Raumtemp. in 10 ccm 2n HCl gelöst. Die zunächst intensiv gelbe Lösung entfärbte sich innerhalb einer Minute weitgehend. Im Gegensatz zur entsprechenden Umsetzung der Base vom Schmp. 107° trat in der Folge keine Verfärbung nach Orange und keine Stickstoffentwicklung ein. Die Lösung wurde 30 Min. auf 50° erwärmt, wobei sich Schwefeldioxyd entwickelte und eine geringe Menge Schwefel abschied. Die filtrierte Lösung wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und 3 mal ausgeäthert. Beim Eindampfen des getrockneten Ätherauszugs blieb ein Öl zurück, das nicht kristallisierte. Mit äther. *Pikrinsäure* wurden daraus 650 mg (31 %) eines kristall. Pikrats erhalten, dessen Schmp. 160—161° sich durch Umkristallisieren aus Äthanol nur um 1° erhöhen ließ. Die Analysenwerte stimmen auf ein *Methylhydrazino-pyridin-monopikrat*. Der Misch-Schmp. mit nach Literaturangaben¹³⁾ dargestelltem, durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äthanol auf den Schmp. 160—161° gebrachtem *2-[α -Methyl-hydrazino]-pyridin-monopikrat* (Lit.¹³⁾-Schmp. 153—154° ergab keine Depression. Das IR-Spektrum der aus dem Pikrat in Freiheit gesetzten ölichen Base stimmt mit dem IR-Spektrum des *2-[α -Methyl-hydrazino]-pyridins* überein.

$C_6H_9N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (352.3) Ber. C 40.92 H 3.43 N 23.86 O 31.79
Gef. C 40.26, 40.75 H 3.44, 3.26 N 24.00 O 32.38