

and neutralized with conc. NH_4OH . The resulting precipitate was collected by suction and recrystallized from water and EtOH to 0.52 g. (79.4%) of L-alloisoleucine as colorless plates, m.p. 280° (decomp), $[\alpha]_D^{19} +40^\circ$ (c=2, 5N HCl). *Anal.* Calcd. for $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$: C, 54.94; H, 9.99; N, 10.68. Found: C, 54.88; H, 10.14; N, 10.45.

The AcOEt layer was evaporated to dryness *in vacuo* and recrystallized from water to 0.67 g. (78%) of N-acetyl-D-alloisoleucine as colorless columns, m.p. 154° , $[\alpha]_D^{19} -21.5^\circ$ (c=2, EtOH). *Anal.* Calcd. for $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$: C, 55.47; H, 8.73; N, 8.09. Found: C, 55.36; H, 8.91; N, 8.24.

Summary

A strain of soil bacteria, KT 85 (*Pseudomonas* sp.), asymmetrically hydrolyzed N-acetyl-DL-alloisoleucine to give L-alloisoleucine and N-acetyl-D-alloisoleucine in a good yield.

(Received March 15, 1958)

UDC 547.823

Torizo Takahashi und Fumiro Yoneda: Über das 3,5-Dinitro-2-pyridon.

(Pharmazeut. Institut, Mediz. Fakultät, Universität Kyoto*)

Bereits Tschitschibabin und Schapiro¹⁾ hatten festgestellt, dass man durch Nitrierung des 2-Pyridon Natriumsalzes mit rauch. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure 3-Nitro-2-pyridon, 5-Nitro-2-pyridon sowie 3,5-Dinitro-2-pyridon vom Zers. Pkt. 286° erhält, sowie dass man durch weitere Nitrierung von 5-Nitro-2-pyridon den oben erwähnten Dinitrokörper gewinnen kann.

Später haben Binz und Maier-Bode²⁾ bei der Nachprüfung des Tschitschibabin'schen Verfahrens gleichfalls ausser dem Hauptprodukt, 3-Nitro-2-pyridon, noch 3,5-Dinitro-2-pyridon vom Zers. Pkt. 280° hergestellt. Schliesslich haben auch Takahashi und Yamamoto³⁾ durch Nitrierung von 5-Nitro-2-pyridon mit rauch. Schwefelsäure und rauch. Salpetersäure bei $70\sim 75^\circ$ eine Substanz vom Zers. Pkt. 289° in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

Demgegenüber berichteten Berrie, Newbold und Spring,⁴⁾ dass man 3,5-Dinitro-2-pyridon, das bei 176° schmilzt, bei weiterer Nitrierung von 3-Nitro-2-pyridon sowie 5-Nitro-2-pyridon erhält. Ferner erhielten sie bei der Nachprüfung des Tschitschibabin'schen Verfahrens eine Substanz vom Zers. Pkt. 286° aus 2-Pyridon und vermuteten, dass diese Substanz nicht 3,5-Dinitro-2-pyridon, sondern wahrscheinlich ein Gemisch von 3-Nitro-2-pyridon Natriumsalz und 3,5-Dinitro-2-pyridon Natriumsalz sei.

Auch Plazek⁵⁾ hat gezeigt, dass bei einer Nitrierung des 5-Nitro-2-pyridons, die man bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von rauch. Schwefelsäure durchführt, 3,5-Dinitro-2-pyridon vom Schmp. 176° entsteht, wobei sich jedoch keine Substanz vom Zers. Pkt. 286° gewinnen lässt. Auf Grund dieses Befundes nahm er an, dass letztere Substanz ein Dinitropyridon anderer Struktur darstellen müsse.

Wir haben nun die Struktur dieser Substanz untersucht und dabei Folgendes festgestellt: Man kann hellgelbe Nadeln vom Zers. Pkt. 290° (I) dadurch in guter Ausbeute erhalten, dass man 5-Nitro-2-pyridon mit rauch. Schwefelsäure sowie rauch. Salpetersäure erhitzt, die Reaktionsflüssigkeit auf Eis giesst und mit 40-proz. Natronlauge

* Yoshida-Konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto (高橋酉藏, 米田文郎).

- 1) A. E. Tschitschibabin, S. A. Schapiro: *Chem. Zentr.*, **1923** [III], 1025.
- 2) A. Binz, H. Maier-Bode: *Angew. Chem.*, **49**, 486(1936).
- 3) T. Takahashi, Y. Yamamoto: *Yakugaku Zasshi*, **69**, 159(1949).
- 4) A. H. Berrie, G. T. Newbold, F. S. Spring: *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2590.
- 5) E. Plazek: *Rec. trav. chim.*, **72**, 569(1953).

neutralisiert.

Die so erhaltene Substanz (I) ist in Wasser löslich; beim Stehenlassen der wässrigen Lösung von (I) nach Neutralisierung mit Essigsäure scheiden sich hellgelbe Prismen vom Schmp. 175° (II) ab. (II) wurde durch Mischprobe als mit dem nach dem Plazek'schen Verfahren hergestellten 3,5-Dinitro-2-pyridon identisch erwiesen.

Weiters kann man bei der Behandlung von 3,5-Dinitro-2-pyridon (II) mit konz. Natronlauge und bei der Umkristallisation der hierbei abgeschiedenen Kristalle aus Äthanol eine Substanz vom Zers. Pkt. 290° (I) gewinnen.

Diese Tatsachen führten uns zu der Folgerung, dass die Substanz vom Zers. Pkt. 290° 3,5-Dinitro-2-pyridon Natriumsalz sei.

Experimental

6 g 5-Nitro-2-pyridon wurden in rauch. Schwefelsäure (50% SO₃-Gehalt) gelöst und unter Eiskühlung und Umrühren tropfenweise mit einem Gemisch von 5 ccm konz. H₂SO₄ und 5 ccm rauch. Salpetersäure (d 1.52) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde lang bei Raumtemperatur, dann bei allmählich bis 70° erhöhter Temperatur weiter 1 Stunde lang und schliesslich noch 30 Minuten lang bei 75° umgerührt. Nach Erkalten wurde das Gemisch auf 50 g Eis gegossen, wobei sich hellgelbe Nadeln (2.5 g) vom Schmp. 175° abschieden. Die Mischprobe dieser Substanz mit dem nach dem Plazek'schen Verfahren hergestellten 3,5-Dinitro-2-pyridon zeigte keine Depression. Nach Abfiltrieren der oben beschriebenen Kristalle wurde das Filtrat mit 40-proz. NaOH neutralisiert. Die hierbei abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und aus EtOH umkristallisiert, wobei 4 g hellgelber Kristalle vom Zers. Pkt. 289~290° gewonnen wurden. Letztere Substanz ist in Wasser leicht löslich; ihre wäss. Lösung liefert beim Stehenlassen nach Neutralisieren mit AcOH 3,5-Dinitro-2-pyridon vom Schmp. 176°, des durch Misch-Schmp. identifiziert wurde. Fügt man zu der 40-proz. NaOH 3,5-Dinitro-2-pyridon, so scheidet sich Natriumsalz ab. Dieses wurde abgesaugt, getrocknet und aus EtOH umkristallisiert, wobei man hellgelbe Nadeln vom Zers. Pkt. 290° erhält.

(Eingegangen am 21. Februar, 1958)

UDC 547.785.5

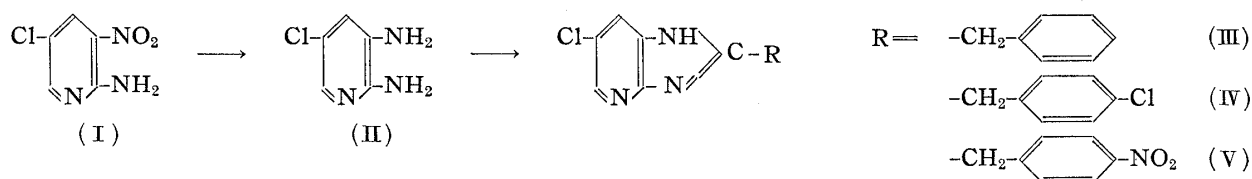
Torizo Takahashi, Fumiro Yoneda und Sofu Yoshimura : Die Synthese der Imidazopyridinderivate.

(Pharmazeutisches Institut, Mediz. Fakultät, Universität Kyoto*)

Die Imidazo[*b*]pyridine stehen strukturell den Purinen sowie Benzimidazolen nahe.

In diesem Zusammenhang haben wir einige Imidazo[*b*]pyridinderivate hergestellt, um ihre pharmakologische Wirkung zu prüfen. Das Ausgangsmaterial, 2,3-Diamino-5-chlorpyridin (II), wurde schon von Vaughan *et al.*¹⁾ dargestellt. Sie beschrieben, dass sich (II) durch die Reduktion von 2-Amino-3-nitro-5-chlorpyridin (I) mittels Hydrosulfit in 33.5-proz. Ausbeute, weiters auch bei der katalytischen Hydrierung von (I) mit Pd-Kohle in äthanolischer Lösung in 20~30-proz. Ausbeute erhalten lässt.

Wir gewannen (II) durch die Reduktion von (I) mit reduziertem Eisen in acidifizierten wäss. Äthanol in 40-proz. Ausbeute. Das so erhaltene (II) lieferte bei einer Temperatur von 180° durch Schmelzen mit Phenylelessigsäure 2-Benzyl-6-chlorimidazo[*b*]pyridin (III).



* Yoshida-Konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto (高橋酉藏, 米田文郎, 吉村壯夫).

1) J. R. Vaughan, *et al.* : J. Am. Chem. Soc., **71**, 1885(1949).