



Details of these and related experiments will be reported in subsequent papers,

The authors wish to thank Miss Yukika Nakagawa and Messrs. Takehisa Kawaragi and Yasuhito Kawai for their eager cooperation, and are also grateful to the Tokyo Biochemical Research Foundation for generous support of the work.

*The Tokyo Biochemical Research Institute,
Takadaminami-cho, Toshima-ku, Tokyo.*

*Faculty of Pharmaceutical Sciences,
School of Medicine,
Hokkaido University, Sapporo.*

Morizo Ishidate (石館守三)

Michiya Kimura (木村道也)
Meiji Kawata (河田明治)

Received May 16, 1963

[Chem. Pharm. Bull.]
11 (8) 1084 ~ 1085

UDC 547.822/.823

4-Hydroxylaminopyridin-N-oxd aus 4-Nitropyridin-N-oxyd

Es ist sehr merkwürdig, dass 4-Hydroxylaminopyridin-N-oxd (I) aus 4-Nitropyridin-N-oxd (II) bisher nicht abgeleitet worden ist¹⁾, während 4-Hydroxylaminochinolin-N-oxd (III) aus 4-Nitrochinolin-N-oxd (IV) durch Reduktion ziemlich leicht hergestellt wurde.²⁾ Die analogen Reduktionen von II sowie seinen Methylhomologen führten meistens zu 4,4'-Azopyridin-N,N'-dioxd (V) bzw. seinen Methylhomologen.³⁾ Inzwischen haben Parisi, Bovina und Quilico³⁾ I aus γ -Pyron durch Einwirkung von Hydroxylamin bei Zimmertemperatur mit guter Ausbeute hergestellt. Sie bemerkten gleichzeitig, dass

- 1) E. Ochiai, M. Katada : Yakugaku Zasshi, **63**, 186 (1943); E. Ochiai, I. Suzuki : *Ibid.*, **67**, 158 (1947); T. Kato, F. Hamaguchi : Pharm. Bull., **4**, 174 (1956).
- 2) E. Ochiai, T. Naito : Yakugaku Zasshi, **64**, 206 (1944); E. Ochiai, A. Ohta, H. Nomura : Pharm. Bull. (Tokyo), **5**, 310 (1957).
- 3) F. Parisi, P. Bovina, A. Quilico : Gaz. Chim. Ital., **90**, 903 (1960).

das letztere ziemlich instabil ist und beim Umkristallisieren aus Wasser in V und 4,4'-Azoxypyridin-N,N'-dioxyd (VI) und beim Behandeln mit Alkalilauge in V übergeht. Ganz analog haben sie⁴⁾ und fast gleichzeitig Yates, Jorgenson und Roy⁵⁾ 4-Hydroxylaminoderivat von 2,6-Lutidin- und 2,6-Diäthylpyridin-N-oxyd aus den entsprechenden γ -Pyronderivaten hergestellt und ebenfalls die analoge Neigung bemerkt, in die entsprechenden Azo- bzw. Azoxyderivate überzugehen. Mit dieser Feststellung ist es erst verständlich, warum I bisher aus II nicht reduktiv abgeleitet werden konnte.

In Berücksichtigung dieser Feststellung wurde nun die Reduktion von II aufs neue untersucht, um davon 4-Hydroxylaminopyridin-N-oxyd (I) herzustellen, und es wurde gefunden, dass die Reduktion mittels Phenylhydrazins, das sich schon bei der Reduktion von 1,5-Dinitroanthrachinon in 1-Nitro-5-hydroxylaminoanthrachinon als besonders geeignetes Reduktionsmittel erwies, sehr zweckmässig ist. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf II in äthanolischer Lösung wurden in Äthanol ziemlich schwer lösliche Kristalle erhalten, die beim Umkristallisieren aus Wasser unter Stickstoff-Atmosphäre farblose Prismen vom Zers. Pkt. 237° ($C_5H_6N_2O_2$ —Ber. C, 47.62; H, 4.80; N, 22.22. Gef. C, 47.79, H, 4.35, N, 22.46) ergaben. Obwohl ihr Zersetzungspunkt im Vergleich zu der literarischen Angabe von I etwas höher war, stimmten ihr UV- und IR-Spektrum mit der literarischen Beschreibung gut überein. Ferner wurden sie durch Oxydation nach Parisi *et al.*³⁾ mittels Kaliumpermanganates in verd. Schwefelsäure in 4-Nitrosopyridin-N-oxyd (VIII) übergeführt, welches smaragdgrüne Nadeln vom Schmp. 139° bildete, in Übereinstimmung mit der literarischen Angabe. Sein IR-Spektrum stimmte auch mit der literarischen Beschreibung gut überein. Die Konstitution des Reduktionsproduktes wurde somit als 4-Hydroxylaminopyridin-N-oxyd festgestellt.⁷⁾ Die Rohausbeute war fast theoretisch.

Itsuu Laboratory
27, Konno-cho,
Shibuya, Tokyo

Eiji Ochiai (落合英二)
Hiroshi Mitarashi (御手洗 寛)

Eingegangen am 30. Mai, 1963

4) F. Parisi, P. Bovina, A. Quilico: *Ibid.*, **92**, 1138 (1962).

5) P. Yates, M. J. Jorgenson, S. K. Roy: *Can. J. Chem.*, **40**, 2146 (1962).

6) R. E. Schmidt, L. Gattermann: *Ber.* **29**, 2934 (1896).

7) Eine analoge Reduktion von 4-Nitrochinolin-N-oxyd (IV) verlief ganz analoger Weise und ergab 4-Hydroxylaminochinolin-N-oxyd (III) mit fast theoretischer Ausbeute.