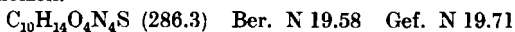


**Monoacetylverbindung:** 0.5 g der Base wurden in 5 ccm Acetanhydrid warm gelöst. In der Kälte fielen farblose Nadelbüschel aus, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 230–231° schmolzen.



**Diacetylverbindung:** 1 g der Base wurde mit 10 ccm Acetanhydrid unter Zugabe von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Einengen nahm man in Alkohol auf. Farblose Nadeln vom Schmp. 201–203°.



### 235. Horst Böhme und Eberhard Mundlos: Über die Umsetzung von $\beta$ -Keto-carbonsäure-estern und $\beta$ -Diketonen mit $\alpha$ -halogenierten Thioäthern

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)]

(Eingegangen am 28. August 1953)

$\beta$ -Keto-carbonsäure-ester und  $\beta$ -Diketone, die in der reaktionsfähigen Methylengruppe durch einen Alkyl- oder Arylrest monosubstituiert sind, lassen sich über ihre Natriumverbindungen mit  $\alpha$ -halogenierten Thioäthern unter Bildung von Alkyl-mercaptomethyl-Derivaten umsetzen.

Aus Acetessigester selbst lassen sich unter diesen Bedingungen keine schwefelhaltigen Produkte isolieren, da unter der Einwirkung des Alkalis Abspaltung von Mercaptan eintritt. Führt man die Umsetzung mit  $\alpha$ -halogenierten Thioäthern jedoch bei Gegenwart von Borfluorid durch, so lassen sich  $\alpha$ -[Alkyl-mercaptomethyl]-acetessigester darstellen.

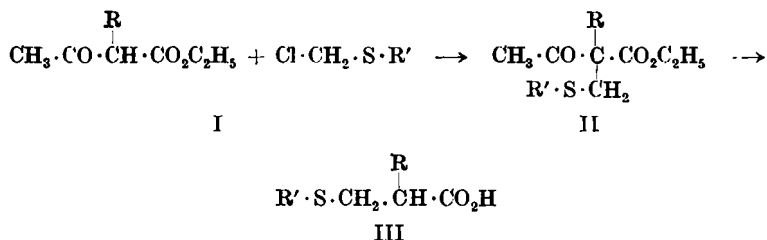
Die erhaltenen Produkte liefern bei der Oxydation mit Phthalmonopersäure Sulfone. Es gelang ferner, für  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen charakteristische Reaktionen (Dieckmann-Spaltung, Michael-Addition, Pyrazolon-Bildung, Umsetzung mit Harnstoff) durchzuführen, die teilweise unter Mercaptan-Abspaltung verlaufen.

Setzt man  $\alpha$ -halogenierte Thioäther mit Natrium-acetessigester unter Äther um, so werden die zu erwartenden schwefelhaltigen Produkte nicht erhalten. Dies gelingt jedoch, wenn man von Derivaten des Acetessigesters ausgeht, die in der Methylengruppe durch einen Alkyl- oder Aryl-Rest monosubstituiert sind (I). Die Konstitution der so dargestellten Stoffe (II) ist durch eine Dieckmann-Spaltung<sup>1)</sup> mittels Natriumäthylats zu beweisen, die zu Derivaten der  $\beta$ -Mercapto-propionsäure (III) führt.

Die neudargestellten, schwefelhaltigen Abkömmlinge des Acetessigesters (II) sind gegen Säuren sehr beständig und lassen sich mit Phenylhydrazin nicht in Pyrazol-Derivate überführen. Durch Oxydation mit Phthalmonopersäure erhält man die zugehörigen Sulfone (analog II; SO<sub>2</sub> statt S), die gleichfalls gegen Säuren sehr beständig sind, beim Erhitzen mit Alkali jedoch weitgehend gespalten werden. Außer Verseifung der Carbonestergruppe und Abspaltung des Acetylrestes wird die Gruppe R'SO<sub>2</sub> als Sulfinsäurerest eliminiert, so daß eine substituierte Acrylsäure hinterbleibt, die als Dibrom-Additionsprodukt identifiziert werden kann.

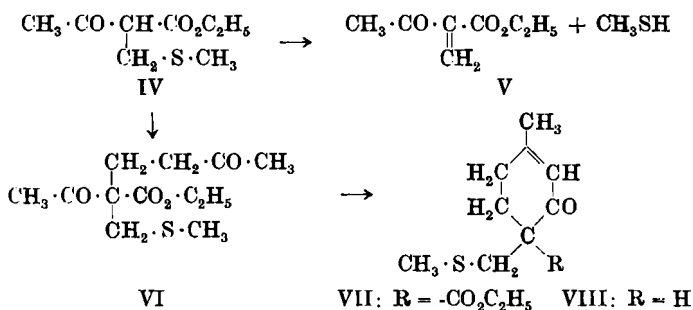
<sup>1)</sup> W. Dieckmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2672 [1900].

Die Tatsache, daß durch Umsetzung von  $\alpha$ -halogenierten Thioäthern und nicht substituiertem Acetessigester unter den gewählten Bedingungen keine schwefelhaltigen Derivate zu erhalten sind, läßt sich wie die analoge Umsetzung der Malonester<sup>2)</sup> durch die Annahme deuten, daß der zunächst ent-



standene  $\alpha$ -[Methyl-mercaptomethyl]-acetessigsäure-äthylester (IV) unter Abspaltung von Mercaptan und Bildung von Methyleneacetessigsäure-ester (V) zerfällt, eine Spaltung, die besonders bei Gegenwart von Alkali begünstigt sein dürfte. Aus diesem Grunde versuchten wir, die Umsetzung von Acetessigester und  $\alpha$ -halogeniertem Thioäther mit Borfluorid als Katalysator durchzuführen. Wir erhielten auf diesem Wege tatsächlich den gesuchten  $\alpha$ -[Methyl-mercaptomethyl]-acetessigsäure-äthylester (IV), eine recht beständige Substanz, die gegen Alkali erwartungsgemäß sehr empfindlich ist. Schon bei Zimmertemperatur spaltet sie in Berührung mit 10-proz. Sodalösung Mercaptan ab und geht in Methyleneacetessigester (V) über, ein Stoff, der sich in Übereinstimmung mit Literaturangaben<sup>3)</sup> nur in polymerem Zustand isolieren und auch im Hochvakuum nicht destillieren ließ.

$\alpha$ -[Methyl-mercaptomethyl]-acetessigester (IV) gibt mit Methyl-vinyl-keton eine Michael-Addition zu 3-[Methyl-mercaptomethyl]-heptandion-(2.6)-carbonsäure-(3)-äthylester (VI), der sich mit Phthalmonpersäure in das ent-



sprechende kristalline Sulfon überführen läßt. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat liefert VI als 1.5-Diketon einen cyclischen Carbonsäureester, dem in Analogie zu Untersuchungen von H. Henecka<sup>4)</sup> am Michael-Addukt des

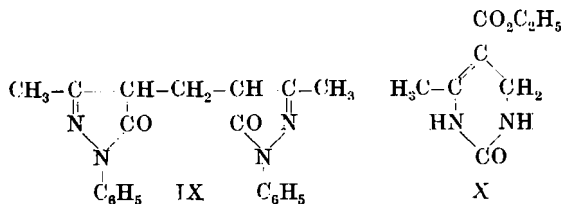
<sup>2)</sup> H. Böhme u. H. G. Greve, Chem. Ber. 85, 409 [1952].

<sup>3)</sup> H. Gault u. J. Burkhard, Bull. Soc. chim. France [5] 6, 385 [1938].

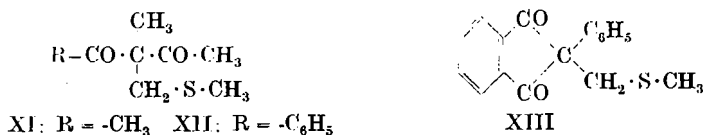
<sup>4)</sup> Chem. Ber. 82, 112 [1949].

Isopropyl-acetessigesters die Konstitution VII zukommen dürfte; unter Verseifung und Decarboxylierung geht dieser Ester in 1-Methyl-4-[methyl-mercaptomethyl]-cyclohexen-(1)-on-(3) (VIII) über.

Durch Umsetzung von  $\alpha$ -[Methyl-mercaptomethyl]-acetessigester IV und Phenylhydrazin ließ sich das kristallisierte Phenylhydrazon darstellen, dessen Umwandlung in das zugehörige Pyrazolon-Derivat aber nicht gelang. Es wurde vielmehr unter Abspaltung von Methylmercaptan die schwefelfreie Substanz IX gebildet, die früher bereits auf anderem Wege dargestellt worden ist<sup>5)</sup>. Auch die Umsetzung von  $\alpha$ -[Methyl-mercaptomethyl]-acetessigester und Harnstoff führte nicht zu dem erwarteten schwefelhaltigen Uracil; es trat gleichfalls Abspaltung von Mercaptan ein und anschließend Ring-schluß über die Methylengruppe zu dem bereits beschriebenen<sup>6)</sup> Tetrahydro-pyrimidin-Derivat X.



Wir haben schließlich noch einige in der Methylengruppe monosubstituierte  $\beta$ -Diketone mit  $\alpha$ -halogenierten Thioäthern umgesetzt und die Verbindung XI, XII und XIII erhalten, die sich mit Phthalmonopersäure in die zugehörigen Sulfone überführen ließen.



Der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen, und den Farbwerken Hoechst sind wir für die Überlassung von Chemikalien zu großem Dank verpflichtet. Dem Fonds der Chemie dankt der eine von uns (E. M.) für die Gewährung eines Stipendiums.

#### Beschreibung der Versuche

$\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[äthyl-mercaptomethyl]-acetessigsäure-äthylester (analog II): 3.0 g Natrium-Draht wurden unter Äther mit 18.8 g Methyl-acetessigester unter Erhitzen und Rühren umgesetzt, anschließend ließ man 14.4 g Chlormethyl-äthylsulfid zutropfen und erwärmte 2 Stdn. unter Rühren auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Sdp.<sub>12</sub> 128°; Ausb. 14.0 g (49% d.Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$  (218.3) Ber. C 55.02 H 8.31 S 14.69 Gef. C 54.63 H 7.92 S 13.98

Zur Dieckmann-Spaltung wurden 7.0 g Substanz mit 0.2 g Natrium in 10 ccm absol. Alkohol 2 Stdn. im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert, über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Es wurden 3.0 g (53% d.Th.)  $\beta$ -Äthylmercapto-*i*-buttersäure-äthylester (analog III) vom Sdp.<sub>12</sub> 92° erhalten.

195.3 mg Subst. verbr. 11.8 ccm 0.1 *n* alkohol. KOH (Phenolphthalein). Ber. 11.1 ccm.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$  (176.3) Ber. C 54.51 H 9.15 S 18.19 Gef. C 54.77 H 8.62 S 17.73

<sup>5)</sup> G. Pellizzari, Liebigs Ann. Chem. 225, 249 [1889]; B. Schiedt, J. prakt. Chem. [2] 157, 209 [1941].

<sup>6)</sup> W. Bergmann u. T. B. Johnson, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1492 [1933]; K. Folkers, H. J. Harword u. T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 54, 3751 [1932].

$\beta$ -Methylmercapto-*i*-buttersäure<sup>7)</sup>: 7.0 g  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[methyl-mercaptomethyl]-acetessigsäure-äthylester — Sdp.<sub>12</sub> 122°, dargestellt analog vorstehender Verbindung aus  $\alpha$ -Methyl-acetessigester und Chlormethyl-methyl-sulfid — wurden durch 2stdg. Erhitzen mit einer Lösung von 0.2 g Natrium in 10 ccm absol. Alkohol zunächst der Dieckmann-Spaltung unterworfen und anschließend durch Erhitzen mit überschüssiger alkohol. Kalilauge verseift. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert, anschließend mit Äther extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Sdp.<sub>12</sub> 128°; Ausb. 2.5 g (54% d.Th.).

124.5 mg Subst. verbr. 9.7 ccm 0.1 *n* KOH (Phenolphthalein). Ber. 9.3 ccm.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S (134.2) Ber. C 44.75 H 7.51 S 23.89 Gef. C 44.95 H 7.26 S 23.12

$\alpha$ -*i*-Propyl- $\alpha$ -[methyl-mercaptomethyl]-acetessigsäure-äthylester: Aus 1.7 g Natrium-Draht unter Äther, 12.6 g *i*-Propyl-acetessigester und 7.0 g Chlormethyl-methyl-sulfid wurden 8.9 g (53% d.Th.) vom Sdp.<sub>12</sub> 137° erhalten.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>S (232.3) Ber. C 56.86 H 8.68 S 13.80 Gef. C 56.22 H 8.70 S 13.05

$\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -[methyl-mercaptomethyl]-acetessigsäure-äthylester: Aus 4.1 g Natrium, 36.8 g Phenyl-acetessigester und 17.0 g Chlormethyl-methyl-sulfid wurden 25 g (53% d.Th.) vom Sdp.<sub>11</sub> 178—180° erhalten.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S (266.3) Ber. C 63.13 H 6.81 S 12.03 Gef. C 64.01 H 6.76 S 11.49

Durch Dieckmann-Spaltung und anschließende Verseifung mit überschüssiger alkohol. Kalilauge wurden aus 7 g Ester 2.8 g (54% d.Th.)  $\alpha$ -[Methyl-mercaptomethyl]- $\alpha$ -phenyl-essigsäure erhalten, Sdp.<sub>12</sub> 180°.

565.4 mg Subst. verbr. 28.4 ccm 0.1 *n* alkohol. KOH (Phenolphthalein). Ber. 28.8 ccm.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S (196.3) Ber. C 61.19 H 6.16 S 16.33 Gef. C 61.76 H 6.27 S 15.46

$\alpha$ -Benzyl- $\alpha$ -[methyl-mercaptomethyl]-acetessigsäure-äthylester: Aus 3.6 g Natrium unter Äther, 34.0 g Benzyl-acetessigester und 15.0 g Chlormethyl-methyl-sulfid wurden 20 g (47% d.Th.) vom Sdp.<sub>11</sub> 190° erhalten.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>S (280.4) Ber. C 64.26 H 7.19 S 11.44 Gef. C 65.07 H 7.15 S 10.98

Sulfon: 3.7 g Ester wurden bei —15° mit einer Lösung von 6.3 g Phthalmonoperoxid<sup>8)</sup> in 200 ccm Äther versetzt. Nach 1 tägigem Stehenlassen wurde i. Vak. eingedunstet, der Rückstand 3 mal mit heißem Chloroform extrahiert und 3.2 g (78% d.Th.) farbloser Nadeln vom Schmp. 132° erhalten.

C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>S (312.4) Ber. C 57.67 H 6.45 S 10.26 Gef. C 57.59 H 6.38 S 10.03

6.5 g Sulfon wurden mit 50 ccm 10-proz. Kalilauge unter Rühren auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles gelöst war. Unter Eiskühlung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Schmp. 68—69° (aus Methanol-Wasser); Ausb. 3.0 g (89% d.Th.), im Mischschmp. mit  $\alpha$ -Benzyl-acrylsäure<sup>9)</sup> keine Erniedrigung.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (162.2) Ber. C 74.05 H 6.22 Gef. C 74.22 H 6.31

Beim Stehenlassen einer Lösung der Säure in Chloroform mit der äquivalenten Menge Brom schied sich  $\alpha$ -Benzyl- $\alpha$ - $\beta$ -dibrom-propionsäure vom Schmp. 146° (aus Chloroform) ab<sup>9)</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (322.0) Ber. C 37.30 H 3.13 Br 49.61 Gef. C 37.14 H 3.09 Br 49.43

$\alpha$ -[Methyl-mercaptomethyl]-acetessigsäure-äthylester (IV): 40 g Acetessigester und 60 g Chlormethyl-methyl-sulfid wurden in einem mit Thermometer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler versehenen Kolben in einer Eis-Kochsalz-Mischung gut gekühlt. Sodann wurden 22 g Borfluorid in langsamem Strom eingeleitet, wobei die Temperatur zwischen 0° und +5° gehalten wurde. Das dunkelrote, zäh-flüssige Reaktionsgemisch wurde nach Stehenlassen über Nacht mit Wasser und Äther versetzt, die ätherische Schicht abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Nach einem Vor-

<sup>7)</sup> Diese Verbindung wurde auf anderem Wege bereits von E. Larsson, Chalmers Tekn. Högskolas Handl. 85, 3 [1944], dargestellt. Vergl. Chem. Abstr. 39, 2488 [1945].

<sup>8)</sup> H. Böhme, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 379 [1937].

<sup>9)</sup> C. Mannich u. E. Ganz, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 3495 [1922].

lauf von 18 g Bis-methylthio-methan Sdp.<sub>12</sub> 48° (Sulfon durch Persäureoxydation dargestellt, Schmp. und Mischschmp. mit Vergleichssubstanz 145°) wurden 30 g (51% d.Th.) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 128–130° erhalten, die mit Eisenchlorid eine starke Violettfärbung gibt.

$C_3H_{14}O_3S$  (190.3) Ber. C 50.51 H 7.42 S 16.85 Gef. C 51.00 H 7.37 S 17.21

In Berührung mit Lauge zerfällt die Substanz schnell unter Abspaltung von Methylmercaptan und Bildung von polymerem Methylen-acetessigester (V). Das gebildete Mercaptan läßt sich als Quecksilber-mercaptid (Schmp. 175° aus Isopropanol) quantitativ isolieren, wenn man durch ein Gemisch der Substanz und 10-proz. Sodaauslösung bei Zimmertemperatur Stickstoff leitet und das Gasgemisch anschließend ein mit Quecksilbercyanid-Lösung gefülltes Peligot-Rohr passieren läßt.

Phenylhydrazon: Aus 8.8 g Substanz und 5.0 g Phenylhydrazin in 8 ccm Methanol wurden nach dem Stehenlassen über Nacht und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 10.5 g (81% d.Th.) vom Schmp. 52–53° (aus Petroläther) erhalten.

$C_{14}H_{20}O_2N_2S$  (280.4) Ber. C 59.97 H 7.19 N 9.99 S 11.43  
Gef. C 60.10 H 7.19 N 10.17 S 11.09

Wurden 3 g Phenylhydrazon  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 50 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt, so färbte sich die Lösung rot. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieb ein rotes Öl, das zunächst in 50-proz. Natronlauge gelöst wurde. Beim Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit verd. Salzsäure wurden aus dieser Lösung farblose Kristalle vom Schmp. 222° (aus 50-proz. Alkohol) erhalten, die im Mischschmp. mit Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazoliny-(4)]-methan (IX)<sup>10</sup> keine Erniedrigung zeigten.

$C_{21}H_{20}O_2N_4$  (360.4) Ber. C 69.98 H 5.59 N 15.55 Gef. C 70.12 H 5.51 N 15.36

Die gleiche Substanz entsteht auch beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon mit Natriummethylat und Chlormethyl-methyl-sulfid neben dem um zwei Wasserstoff ärmeren Bis-[5-oxo-1-phenyl-3-methyl-pyrazoliny-(4)]-methen, orangefarbene Kristalle vom Schmp. 181°<sup>10</sup>.

$C_{21}H_{18}O_2N_4$  (358.4) Ber. C 70.38 H 5.06 N 15.63 Gef. C 70.48 H 5.05 N 15.51

3-[Methyl-mercaptomethyl]-heptandion-(2,6)-carbonsäure-(3)-äthylester (VI): 40.0 g  $\alpha$ -[Methyl-mercaptomethyl]-acetessigsäure-äthylester wurden mit einer Lösung von 0.1 g Natrium in 25 ccm Äthanol versetzt und anschließend 19.0 g Methyl-vinyl-keton tropfenweise zugefügt. Nach eintägigem Stehenlassen wurde in Äther aufgenommen, mit verd. Essigsäure angesäuert, mit Wasser sowie Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation wurden nach einem Vorlauf von unverändertem  $\alpha$ -[Methyl-mercaptomethyl]-acetessigester 26 g (47% d.Th.) des Michael-Adduktes vom Sdp.<sub>12</sub> 189° erhalten.

$C_{12}H_{20}O_4S$  (260.3) Ber. C 55.36 H 7.74 S 12.31 Gef. C 55.20 H 7.51 S 11.93

Sulfon: Aus 3.0 g Michael-Addukt und 6.7 g Phthalmonopersäure<sup>8)</sup> in Äther 2.7 g (80% d.Th.) farbloser Kristalle (aus Amylalkohol) vom Schmp. 118–119°.

$C_{12}H_{20}O_6S$  (292.3) Ber. C 49.30 H 6.90 S 10.97 Gef. C 49.38 H 6.72 S 10.85

Cyclisierung mit Natriumäthylat: 20.0 g Michael-Addukt VI wurden mit einer Lösung von 0.4 g Natrium in 20 ccm Alkohol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei Verfärbung nach Dunkelrot zu beobachten war. Nach dem Erkalten wurde Wasser und Äther zugegeben, die ätherische Lösung mit verd. Essigsäure, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Es wurden 4.5 g 1-Methyl-4-[methyl-mercaptomethyl]-cyclohexen-(1)-on-(3) (VIII) vom Sdp.<sub>12</sub> 150° erhalten.

$C_9H_{14}OS$  (170.3) Ber. C 63.49 H 8.29 S 18.83 Gef. C 63.11 H 8.20 S 18.09

Ferner wurden 4.8 g 1-Methyl-4-[methyl-mercaptomethyl]-cyclohexen-(1)-on-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester (VII) vom Sdp.<sub>12</sub> 184° erhalten.

$C_{12}H_{18}O_3S$  (242.3) Ber. C 59.47 H 7.49 S 13.23 Gef. C 60.71 H 7.73 S 13.80

<sup>10</sup>) B. Schiedt, J. prakt. Chem. [2] 157, 222 [1941].

6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyrimidon-(2)-carbonsäure-(5)-äthylester (X): 8.6 g  $\alpha$ -[Methyl-mercaptomethyl]-acetessigsäure-äthylester wurden mit 2.7 g Harnstoff 1 Stde. erhitzt, wobei intensiver Geruch nach Mercaptan auftrat. Es wurden 6.6 g (80% d.Th.) farbloser Kristalle vom Schmp. 262° (aus 50-proz. Alkohol sowie Dioxan) erhalten, die im Mischschmp. mit einem aus Methylen-harnstoff und Acetessigester hergestellten Vergleichspräparat<sup>6)</sup> keine Erniedrigung zeigten.

$C_8H_{12}O_3N_2$  (184.2) Ber. C 52.16 H 6.57 N 15.21 Gef. C 52.56 H 6.54 N 15.32

$\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[methyl-mercaptomethyl]- $\alpha$ -acetyl-aceton (XI): Aus 2.0 g Natrium-Draht unter Äther, 10.0 g  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -acetyl-aceton und 8.5 g Chlormethyl-methyl-sulfid wurden 5 g (33% d.Th.) vom Sdp.<sub>12</sub> 120° erhalten.

$C_8H_{14}O_2S$  (174.3) Ber. C 55.14 H 8.10 S 18.40 Gef. C 56.18 H 8.04 S 17.73

$\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[methyl-mercaptomethyl]- $\alpha$ -benzoyl-aceton (XII): Aus 1.0 g Natrium-Draht unter Äther, 7.8 g  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -benzoyl-aceton und 4.3 g Chlormethyl-methyl-sulfid wurden 5.5 g (53% d.Th.) vom Sdp.<sub>11</sub> 180° erhalten.

$C_{13}H_{16}O_2S$  (236.3) Ber. C 66.06 H 6.82 S 13.57 Gef. C 66.89 H 6.91 S 13.01

$\alpha$ -[Methyl-mercaptomethyl]- $\alpha$ -phenyl-indandion (XIII): Aus 20 g  $\alpha$ -Phenyl-indandion-natrium in 50 ccm Methanol und 7.9 g Chlormethyl-methyl-sulfid wurden 14 g (61% d.Th.) farbloser Nadeln vom Schmp. 111° aus absol. Alkohol erhalten.

$C_{17}H_{14}O_2S$  (282.3) Ber. C 72.31 H 5.00 S 11.35 Gef. C 72.33 H 5.00 S 10.89

Sulfon: Aus 3.0 g Substanz und 6.0 g Phthalmonopersäure<sup>8)</sup> in Äther 2.8 g 84% d.Th.) farbloser Nadeln vom Schmp. 141° (aus 50-proz. Alkohol).

$\{C_{17}H_{14}O_4S$  (314.3) Ber. C 64.95 H 4.49 S 10.20 Gef. C 64.98 H 4.50 S 9.91

### 236. Ferdinand Bohlmann und Magdalene Bohlmann: Zur Reduktion von Pyridin-Derivaten mit Lithiumaluminiumhydrid

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]  
(Eingegangen am 9. September 1953)

Werden Pyridin-Derivate, die in 3- und 5-Stellung Ester- oder Cyangruppen tragen, mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert, so wird zuerst der Ring angegriffen. Dagegen werden bei 2.4- und 6-substituierten Pyridinen die funktionellen Gruppen reduziert, ohne daß der Kern in Mitleidenschaft gezogen wird. Die Unterschiede lassen sich durch die verschiedene Polarisierung der Pyridin-Derivate erklären. Bei der katalytischen Hydrierung wurden ähnliche Unterschiede festgestellt.

Vor kurzem wurde über die Reduzierbarkeit heterocyclischer Ringe zu Dihydroverbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid berichtet<sup>1)</sup>. Im allgemeinen gelingt jedoch die Reduktion funktioneller Gruppen am Pyridinkern mit Lithiumaluminiumhydrid, ohne daß der Ring angegriffen wird. In bestimmten Fällen wird allerdings vor der Reduktion der funktionellen Gruppe der Kern in eine Dihydroverbindung übergeführt.

Für eine Synthese wurden nun Pyridinderivate benötigt, die in 3- und 5-Stellung eine  $-CH_2OH$ -Gruppe trugen. Diese sollten durch Reduktion der entsprechenden Ester mit Lithiumaluminiumhydrid gut zugänglich sein. Es zeigte sich jedoch, daß z.B. der Dinicotinsäureester (I) zuerst zur Dihydro-

<sup>1)</sup> F. Bohlmann, Chem. Ber. 85, 390 [1952].