

Umlagerung des *iso*-Vitamins D<sub>2</sub> (XII): 1 g *iso*-Vitamin D<sub>2</sub> wurde unter völlig gleichen Bedingungen, wie sie bei der Umlagerung des Vitamins D<sub>2</sub> vorlagen, mit Bor-trifluorid-ätherat behandelt. Im Verlaufe der Destillation des Rohproduktes bei 0.001 Torr wurde zunächst bis 180° ein geringer Vorlauf abgetrennt, dann bis 210° überdestilliert. Das dabei erhaltene Produkt IVa stellt wiederum ein fast farbloses Glas dar. Ausb. 764 mg (76% d.Th.). (In anderen Ansätzen 70–80%.)

C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O (396.6) Ber. C 84.79 H 11.18 Gef. C 84.54 H 11.03  
 $\lambda_{\max}$  280 m $\mu$ ;  $\epsilon = 32500$ ; 290 m $\mu$ ,  $\epsilon = 41900$ ; 302 m $\mu$ ,  $\epsilon = 30850$

Oxydation des Umlagerungsproduktes IVa zum *iso*-Tachysterin-ke-ton (XX): 764 mg IVa wurden in 60 ccm Toluol und 9.6 ccm Cyclohexanon gelöst, davon zur Trocknung 20 ccm abdestilliert, nach Erkalten 640 mg Aluminiumisopropylat hinzugefügt und das Reaktionsgemisch  $\frac{3}{4}$  Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Oxydation des *iso*-Tachysterins (IV). Das Rohketon zeigte bei  $\lambda_{\max}$  290 m $\mu$  eine Extinktion von 28600 cm<sup>-1</sup>, nach der Filtration über Aluminiumoxyd waren die Daten des UV-Spektrums:  $\lambda_{\max}$  280 m $\mu$ ,  $\epsilon = 31700$ ; 290 m $\mu$ ,  $\epsilon = 39700$ ; 302 m $\mu$ ,  $\epsilon = 28800$ . Ausb. 448 mg (59% d.Th.).

Semicarbazon: Unter ebenfalls denselben Bedingungen wie beim *iso*-Tachysterin-ke-ton wurde das Semicarbazon gefällt. Zu seiner völligen Reinigung war hier jedoch eine zweimalige Behandlung mit Aktivkohle und anschließende Filtration durch eine geringe Schicht Aluminiumoxyd bei gleichzeitigen Wechsel des Lösungsmittels zwischen Essigester bzw. Essigester/Alkohol einerseits und Chloroform/Methanol andererseits notwendig. Der Zersp. des nunmehr farblosen Semicarbazons lag dann bei 183–184°; der Mischschmp. mit dem Semicarbazon des *iso*-Tachysterin-ke-ton (XX) zeigte keine Erniedrigung.  $[\alpha]_D^{20} = -17.3 \pm 0.5^\circ$ .

$\lambda_{\max}$  280 m $\mu$ ,  $\epsilon = 35700$ ; 390 m $\mu$ ,  $\epsilon = 46200$ ; 302 m $\mu$ ,  $\epsilon = 34000$

## 2. Kurt Heyns und Gerhard Vogelsang: Über $\gamma$ -Pyrone und $\gamma$ -Pyridone, I. Mittel.: Zur Konstitution der Oxy- $\gamma$ -pyrone und Oxy- $\gamma$ -pyridone

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 16. Oktober 1953)

Kojisäure-monomethyläther läßt sich durch Oxydation mit Salpetersäure oder Luftsauerstoff i. Ggw. eines Platin-Katalysators in Komensäure-methyläther überführen. Auf einem neuen Wege wird die 5-Stellung der Oxy-Gruppe in den aus Mekonsäure und Kojisäure erhaltenen Pyron- und Pyridonderivaten bestätigt und damit eine neuerdings vertretene abweichende Auffassung widerlegt.

Verschiedene als Naturprodukte aufgefundene Derivate des  $\gamma$ -Pyrone enthalten eine am Ring gebundene Oxygruppe. Auf Grund ihres phenolischen Charakters sowie nach den bei Abbaureaktionen erhältlichen Spaltprodukten war für diese Oxygruppen die 3- oder die 5-Stellung in Betracht zu ziehen. Der Mekonsäure wurde von A. Peratoner und Mitarbb.<sup>1)</sup> die Konstitution einer 3-Oxy-chelidonsäure (3-Oxy-pyron-(4)-dicarbonsäure-(2.6)) zugesprochen. In ihrem Decarboxylierungsprodukt, der Komensäure (II), wurde durch Vergleich der Dissoziationskonstanten sowie auf Grund von Kupplungs- und anderen Reaktionen auf eine zur Carboxylgruppe *p*-ständige Oxygruppe geschlossen (5-Oxy-pyron-(4)-carbonsäure-(2)), wobei die Abspaltung der 6ständigen Carboxylgruppe angenommen wurde.

<sup>1)</sup> A. Peratoner u. G. Leonardi, *Gazz. chim. ital.* **30** I, 539, 565 [1900]; A. Peratoner u. F. C. Palazzo, *Gazz. chim. ital.* **86** I, 7 [1905].

Für das Maltol erörterten die gleichen Autoren<sup>2)</sup> die Konstitution eines 3-Oxy-2-methyl-pyrone-(4). Die als Stoffwechselprodukt von Schimmelpilzen der Gattung *Aspergillus* aufgefundenene Kojisäure erwies sich nach der Aufklärung ihrer Konstitution durch T. Yabuta<sup>3)</sup> als 5-Oxy-2-oxymethyl-pyron-(4). Durch Reduktion erhielt der Verfasser daraus ein Isomeres des Maltols (5-Oxy-2-methyl-pyron-(4) = „Allomaltol“), das im Gegensatz zum Maltol mit Benzoldiazoniumacetat kuppelte. Die Stellung der phenolischen Oxygruppe wurde ferner durch Überführung des Allomaltols in ein Derivat des  $\gamma$ -Pyridons und dessen Darstellung ausgehend von Mekonsäure über Komensäure gesichert. Eine Verknüpfung der Konstitution von Kojisäure und Komensäure unmittelbar oder in Form ihrer Derivate auf oxydativem Wege war im Rahmen der Untersuchungen T. Yabutas<sup>3)</sup> fehlgeschlagen.

Im Verlauf unserer Untersuchungen erwies sich eine unmittelbare Oxydation der Kojisäure (I) zu Komensäure (II) mit Salpetersäure als nicht durchführbar. Bei Verwendung von konz. Salpetersäure bei Zimmertemperatur und darunterliegenden Temperaturen trat immer oxydativer Abbau bis zur Oxalsäure ein<sup>4)</sup>. Dagegen lief die Umsetzung mit Salpetersäure unter gleichen Bedingungen beim Monomethyläther der Kojisäure (III) gemäßigt ab und führte nach 2–3-tägiger Einwirkung in etwa 45-proz. Ausbeute zum Methyläther der Komensäure (IV). Auch bei der katalytischen Oxydation durch Belüftung wäßriger Lösungen i. Ggw. eines Platin-Kohle-Katalysators nach Heyns und Mitarbb.<sup>5)</sup> beobachteten wir ein entsprechendes Verhalten<sup>6)</sup>.

Kojisäure gab bei  $p_{\text{H}}$  5.0 und 45stdg. Belüftung bei 60° C nur in geringer, nicht isolierbarer Menge Komensäure (II), die nur papierchromatographisch nachgewiesen werden konnte. Versuche bei niedrigen  $p_{\text{H}}$ -Werten brachten keine Verbesserung der Ausbeute. Im alkalischen Bereich ließ sich die Oxydation wegen der dann eintretenden Aufspaltung des Pyronringes am Heteroatom nicht durchführen. Schon bei der Oxydation einer auf  $p_{\text{H}}$  7.4 eingestellten Lösung wurde papierchromatographisch ein erheblicher Abbau der Kojisäure festgestellt. Eine vergiftende Wirkung auf den Katalysator infolge der phenolischen Oxygruppe konnte durch nachfolgende Prüfung der Oxydationswirkung gegenüber Inosit nach K. Heyns und H. Paulsen<sup>7)</sup> ausgeschlossen werden.

Bei der katalytischen Oxydation des Kojisäure-methyläthers (III) unter den gleichen Bedingungen ließ sich jedoch papierchromatographisch die Bildung von Komensäure-methyläther (IV) in größerer Menge erkennen. Nach 30stdg. Versuchsdauer bei 65° unter gelegentlichem Abpuffern der saurer gewordenen Lösung auf etwa  $p_{\text{H}}$  6 hatte sich so viel Carbonsäure IV gebildet, daß sie in etwa 25-proz. Ausbeute aus der Reaktionslösung isoliert werden konnte. 40% nicht angegriffener Oxymethylverbindung III ließen sich zurückgewinnen.

Wir hatten auf Grund der älteren Untersuchungen<sup>1–3)</sup> die 5-Stellung der (Oxygruppe in Kojisäure und Komensäure als unbestritten angesehen. Nachdem jedoch in neuerer Zeit J. S. Belonossow<sup>8)</sup> entgegen der bisherigen Auffassung der Oxygruppe in Komensäure und der daraus entstandenen

<sup>2)</sup> A. Peratoner u. A. Tamburello, Gazz. chim. ital. **36** I, 21 [1905].

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] **125**, 575 [1924].

<sup>4)</sup> G. Vogelsang, Diplomarbeit Hamburg, 1951.

<sup>5)</sup> Liebigs Ann. Chem. **558**, 177, 187, 192 [1947]; Chem. Ber. **86**, 110, 833 [1953].

<sup>6)</sup> G. Vogelsang, Dissertat. Hamburg, 1953.

<sup>7)</sup> Chem. Ber. **86**, 833 [1953].

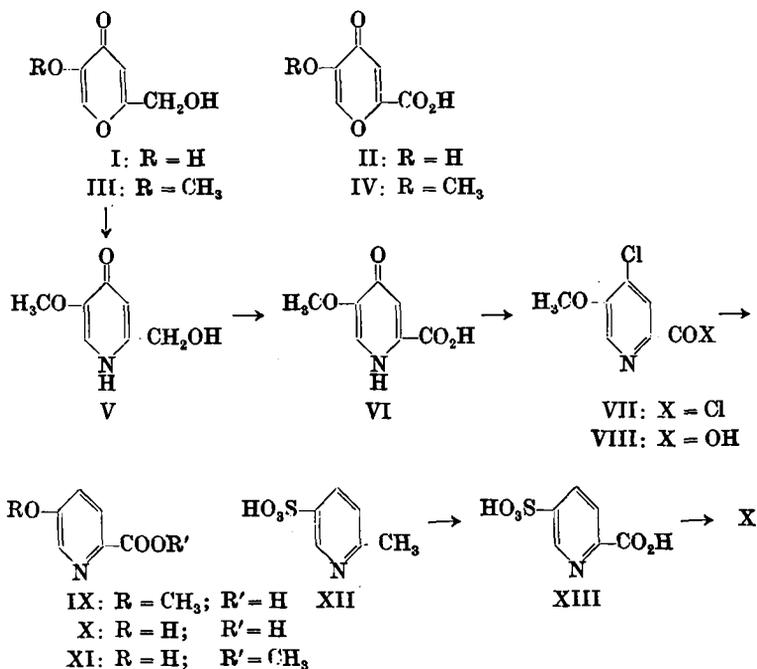
<sup>8)</sup> J. angew. Chem. (Russ.) **22**, 1103 [1949], **24**, 113 [1951]; C. 1951 II, 1583.

Komenaminsäure die 3-Stellung zuschrieb, schien es uns erforderlich, die Stellung der Oxygruppe in den für unsere weiteren Untersuchungen verwendeten Derivaten der Komenensäure und der Kojisäure unabhängig von den bisherigen Arbeiten nochmals zu überprüfen.

J. S. Belonossow<sup>8)</sup> erhielt bei der Überführung der Komenensäure in Komenaminsäure (5-Oxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2), tautomer mit 4.5-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(2)) durch deren Decarboxylierung 3.4-Dioxy-pyridin, das er durch Vergleich mit einer auf anderem Wege erhaltenen Probe identifizierte, und schloß daraus auf die 3-Stellung der nicht durch Tautomerie des  $\gamma$ -Pyridon-Systems gebildeten Oxygruppe in der Komenaminsäure und damit auch in der Komenensäure. Die Decarboxylierung der tautomeren Formen der 5-Oxy- wie der 3-Oxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) muß aber in beiden Fällen 3.4-Dioxy-pyridin ergeben; diese Reaktion erlaubt daher keine Entscheidung über die 3- oder 5-Stellung der zweiten Oxygruppe.

Wir gingen von der Überlegung aus, daß es für die Ermittlung der 3- oder 5-Stellung der Oxygruppe notwendig wäre, aus der Pyron-Verbindung eine 3- bzw. 5-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2) herzustellen und diese mit einer der vier möglichen, durch eindeutig verlaufende Synthesen bekannten 3-, 4-, 5- oder 6-Oxy-pyridin-carbonsäuren-(2) zu vergleichen.

Der mit Dimethylsulfat und Alkali erhaltene Kojisäure-monomethyläther (III) (= 5-Methoxy-2-oxymethyl-pyron-(4))<sup>9)</sup> wurde mit Ammoniak zur entsprechenden  $\gamma$ -Pyridon-Verbindung (V) umgesetzt, deren Oxydation mit Salpetersäure nach J. W. Armit und T. J. Nolan<sup>10)</sup> zum 5-Methyläther der Komenaminsäure (VI) führte. Bei der Behandlung mit Thionylchlorid reagiert



<sup>9)</sup> K. N. Campbell, I. F. Ackermann u. B. K. Campbell, *J. org. Chemistry* **15**, 221 [1950].      <sup>10)</sup> *J. chem. Soc. [London]* **1931**, 3023.

dieser Äther neben der Säurechloridbildung in der tautomeren 4-Oxy-pyridin-Form<sup>3)</sup> zum 4-Chlor-5-methoxy-pyridin-carbonsäure-(2)-chlorid (VII). Wir konnten das in 4-Stellung befindliche Cl-Atom durch Reduktion der nach Verseifung des Säurechlorids VII entstandenen Carbonsäure VIII mit Zinn und Salzsäure, wie von T. Bellmann<sup>11)</sup> bei einer ähnlichen Verbindung beschrieben, durch Wasserstoff ersetzen und so 5-Methoxy-pyridin-carbonsäure-(2) (IX) erhalten. Durch Ätherspaltung mit Jodwasserstoffsäure entstand aus IX die 5-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2) (X), die ebenso wie ihre Methylester (XI) mit der auf dem folgenden Wege dargestellten gleichen Verbindung verglichen wurde.

Dazu wurde  $\alpha$ -Picolin mit Oleum nach S. M. McElvain und M. A. Goese<sup>12)</sup> sulfoniert und die erhaltene Picolin-(2)-sulfonsäure-(5) (XII) (die Sulfonierung von  $\alpha$ -Picolin erfolgt zunächst in 5-Stellung und anschließend weiter zur 3.5-Disulfonsäure) durch Permanganat-Oxydation und nachfolgende Alkalischmelze der 2-Carboxy-pyridin-sulfonsäure-(5) (XIII) in 5-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2) (X) übergeführt<sup>13)</sup>. Die auf den beiden Wegen erhaltenen Carbonsäuren (X) lagen als Monohydrate vor und gaben die gleichen Färbungen mit Eisen(III)-chloridlösung. Auch ihre Methylester (XI) erwiesen sich als identisch.

Wir können also die bisher für die Oxygruppe am Pyronring angenommene 5-Stellung bei Komensäure und Kojisäure bestätigen.

#### Beschreibung der Versuche

5-Methoxy-2-oxymethyl-pyron-(4) (Kojisäure-monomethyläther) (III) nach K. N. Campbell und Mitarbb.<sup>1)</sup> durch Methylierung von Kojisäure mit Dimethylsulfat und Alkali unterhalb von 25° C. Ausb. 54–65% d.Th., Schmp. 165°.

5-Methoxy-pyron-(4)-carbonsäure-(2) (Komensäure-methyläther) (IV): a) 25 g 5-Methoxy-2-oxymethyl-pyron-(4) (III) wurden in 125 ccm konz. Salpetersäure (*d* 1.41) gelöst und dann 25 ccm Salpetersäure (*d* 1.52) hinzugesetzt. Nach 70–80-stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur war die Lösung tiefgrün geworden und hatte einen krist. Niederschlag ausgeschieden. Die gesamte Reaktionsmischung wurde in 150 g Eis und 750 ccm Wasser eingegossen. Neben dem bereits vorhandenen Niederschlag schied sich nach kurzer Zeit eine weitere Menge als feines Kristallpulver ab. Farblose Kristalle vom Schmp. 282°.

$C_7H_6O_5$  (170.0) Säureäquivalent: Ber. 170 Gef. 171

b) 8 g 5-Methoxy-2-oxymethyl-pyron-(4) (III) wurden in 500 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von 10 g des Platin-Katalysators\*) 30 Stdn. bei 65° C unter Durchleiten eines kräftigen Luftstromes oxydiert. Der Anfangs- $p_H$ -Wert betrug 5.4. Jeweils wenn der  $p_H$ -Wert auf etwa 4 abgefallen war, wurde mit Natriumcarbonatlösung ein  $p_H$  von 5–6 eingestellt, anfänglich nach etwa je 6 Stdn. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und dabei 3.1 g des Ausgangsstoffes zurück-erhalten. Durch Ansäuern der auf etwa 20 ccm eingedampften Mutterlauge auf  $p_H$  1–2 wurde die Carbonsäure gefällt. Ausbeute nach Umfällung aus sodaalkalischer Lösung 2.0 g.

$C_7H_6O_5$  (170.0) Ber. C 49.50 H 3.53 Äquiv.-Gew. 170  
Gef. C 49.71 H 3.91 Äquiv.-Gew. 172

<sup>11)</sup> J. prakt. Chem. [2] 29, 7 [1884]. <sup>12)</sup> J. Amer. chem. Soc. 65, 2233 [1943].

<sup>13)</sup> Vergl. auch B. F. Duesel u. J. V. Scudi, J. Amer. chem. Soc. 71, 1866 [1949].

\*) Über die Herstellung des Platin-Aktivkohle-Katalysators (10-proz.) und die verwendete Apparatur vergl. K. Heyns und H. Paulsen<sup>7)</sup>.

Papierchromatographische Identifizierung: 5 cmm der 5-proz. Reaktionslösung, 3 cmm 0.5-proz. Lösung von 5-Methoxy-2-oxymethyl-pyron-(4) (III) und 3 cmm 0.5-proz. Lösung von 5-Methoxy-pyron-(4)-carbonsäure-(2) (IV) wurden mit einem Gemisch von Butanol-Eisessig 180:20 (Butanol wassergesättigt), das mit 50 ccm Wasser versetzt worden war, unter Verwendung der Papiersorte Schleicher & Schüll 2043b, 22 Stdn. chromatographiert.

Das Sprühreagens Bromkresolgrün (0.04-proz. in 50-proz. Äthanol) lieferte gelbe Flecken auf blauem Grund mit folgenden  $R_F$ -Werten:

Oxydationslösung .... 0.25 Kontrolle: Komensäure-methyläther (IV) ..... 0.26

Unter den gleichen Bedingungen wurden nach Einsprühen mit 0.1-proz. Eisen(III)-chloridlösung gefunden:

	$R_F$		$R_F$
Kojisäure (I) .....	0.80	5-Oxy-2-oxymethyl-pyridon-(4) (= Pyridon analog I)	0.71
Komensäure (II) ....	0.27	Komenaminsäure (= Pyridon analog II) .....	0.30

(Kojisäure-methyläther (III) ließ sich neben Komensäure-methyläther (IV) nicht nachweisen, da mit Bromkresolgrün nur IV angefärbt wird, mit Eisen(III)-chlorid weder III noch IV).

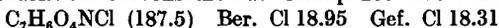
5-Methoxy-2-oxymethyl-pyridon-(4) (V): Aus 5-Methoxy-2-oxymethyl-pyron-(4) durch Erhitzen mit konz. Ammoniak in der Druckflasche nach J. W. Armit und T. J. Nolan<sup>10</sup>). Ausb. 75–87% d.Th.; Schmp. 173–174°.

5-Methoxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) (VI): Durch Oxydation von 5-Methoxy-2-oxymethyl-pyridon-(4) mit einem Gemisch von konz. und rauch. Salpetersäure (5:1) bei Raumtemperatur wie oben unter a) beschrieben. Ausb. 70–85% d.Th.; Schmp. 265°.  $C_7H_7O_4N$  (169.0) Säureäquivalent: Ber. 169 Gef. 171

4-Chlor-5-methoxy-pyridin-carbonsäure-(2)-chlorid (VII): 5-Methoxy-4-pyridon-carbonsäure-(2) 2 Stdn. mit der 5-fachen Gewichtsmenge Thionylchlorid erhitzt, liefert 94.5% d.Th. Ausbeute an rohem Säurechlorid. Reinigung einer Probe durch Sublimation unter vermindertem Druck; sonst roh weiterverarbeitet.

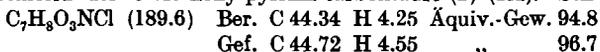


4-Chlor-5-methoxy-pyridin-carbonsäure-(2) (VIII): 39 g des rohen 4-Chlor-5-methoxy-pyridin-carbonsäure-(2)-chlorids wurden in 400 ccm Wasser unter Zusatz von wenig Natronlauge verseift. Nach dem Behandeln der Lösung mit Aktivkohle fiel beim Ansäuern die Carbonsäure aus. Schmp. 209° aus Wasser.

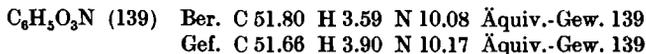


Methylester: Schmp. 166–167° (aus dem Säurechlorid und Methanol).

Hydrochlorid der 5-Methoxy-pyridin-carbonsäure-(2) (IX): 10g 4-Chlor-5-methoxy-pyridin-carbonsäure-(2) wurden unter Erwärmen in 150 ccm 10-proz. Salzsäure gelöst und 10 g Zinn-Fragmenten sowie eine geringe Menge Quecksilber(II)-chlorid zugegeben. Nach mehrtägigem Stehenlassen, wobei gelegentlich umgeschüttelt wurde, erfolgte die Aufarbeitung durch Entfernen des unverbrauchten Zinns, mehrmaliges Abdampfen mit Wasser, um überschüss. Salzsäure weitgehend zu entfernen, und Fällen des Zinns als Sulfid. Eindampfen des Filtrates vom Sulfidniederschlag gab 8.2 g (81.2% d.Th.) Hydrochlorid der 5-Methoxy-pyridin-carbonsäure-(2) (IX). Schmp. 202–203°.



5-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2) (X): a) Zur Ätherspaltung wurden 4 g Hydrochlorid der 5-Methoxy-pyridin-carbonsäure-(2) mit 20 ccm 70-proz. Jodwasserstoffsäure 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit 20 ccm Wasser wurde die Lösung weitgehend mit Natriumsulfid entfärbt. Die beim Abstumpfen auf  $p_H$  3–4 erhaltene Fällung wurde abgesaugt und über Nacht bei 130° getrocknet, um Kristallwasser zu entfernen. Ausb. 1.5 g (51.2% d.Th.). Zur Bestimmung des Säureäquivalentes wurde als Indikator Bromthymolblau/Methylrot verwendet und auf Grün als Endpunkt titriert.



b) Je 7.5 g 2-Carboxy-pyridin-sulfonsäure-(5) (XIII) wurden in eine geschmolzene Mischung von 30 g Natriumhydroxyd und 6 ccm Wasser eingetragen und unter Umrühren mit einem durch ein Kupferrohr geschützten Thermometer 1 Stde. in einer Nickelschale auf 220° erhitzt. Der erkaltete Schmelzkuchen wurde in 300 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure bei  $p_{\text{H}}$  4—5 gefällt. Ausbeute an Monohydrat der Carbonsäure X 92—95% d. Theorie.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (157.0) Säureäquivalent: Ber. 157.0 Gef. 162 (Methylrot)

Nach Trocknung über Nacht bei 130°:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$  (139.0) Säureäquivalent: Ber. 139.0 Gef. 143 (Methylrot),

138 (Bromthymolblau-Methylrot)

5-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2)-methylester (XI): Durch Veresterung von 5-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2) aus a) bzw. b) mit Chlorwasserstoff in Methanol, Abdampfen des Methanols und Fällung aus wäßriger Lösung bei  $p_{\text{H}}$  6—7. Schmp. a) 191 bis 192° (W.), b) 190—191° (W.). Misch-Schmp. von a) und b): 191—192°.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$  (153.0) Ber. C 54.90 H 4.58 N 9.14 Gef. a) C 54.26 H 4.32 N 9.19

Gef. b) C 54.54 H 4.57 N 9.21

2-Methyl-pyridin-sulfonsäure-(5) (Picolin-sulfonsäure) (XII): Nach S. M. McElvain und M. A. Goese<sup>12)</sup> wurden 80 g  $\alpha$ -Picolin in 400 g 27-proz. Oleum unter Zusatz von 2.5 g Quecksilber(II)-chlorid 24 Stdn. auf 220—230° im Ölbad erhitzt. Schmp. unscharf > 280°. Ausb. 60 g (40% d.Th.).

2-Carboxy-pyridin-sulfonsäure-(5) (XIII): 56 g rohe Picolinsulfonsäure XII wurden in 1 l Wasser mit Natriumhydroxyd neutralisiert (entspr. 63 g Natriumsalz). Zu der zu schwachem Sieden erhitzten Lösung wurden im Laufe einer Stunde 126 g Kaliumpermanganat gegeben und dann noch eine weitere Stunde erhitzt.

Die hier verwendete Lösungsmittelmenge ist wesentlich geringer, als bei B. F. Duesel und J. V. Scudi<sup>13)</sup> angegeben. Im Anschluß an K. Winterfeld und M. Rink<sup>14)</sup> wurde hier die Oxydation in etwa 3fach konzentrierter Lösung durchgeführt. Ein bisweilen stürmischer Ablauf wird dadurch vermieden, daß nicht wie üblich bei etwa 70°, sondern in schwachem Sieden gearbeitet wird. Das Verfahren erwies sich vor allem bei den hier angesetzten größeren Mengen als sehr viel besser geeignet.

Die weitere Verarbeitung erfolgte dann wie bei <sup>13)</sup>. Das abgeschiedene Bariumsalz wurde mit der ber. Menge Schwefelsäure zerlegt und das Bariumsulfat erst nach 2stdg. Digerieren der Fällung im Wasserbad filtriert, wobei die Filtration glatt und schnell verlief. Aus den eingedampften Filtraten wurden 32.5 g (46.1% d.Th., bezogen auf Picolinsulfonsäure) erhalten. Schmp. unter Zers. 287°.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{NS}$  (203.0) Säureäquivalent: Ber. 102 Gef. 101

<sup>14)</sup> Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 285, 89 [1952].