

Thomas Kauffmann, Karl Vogt, Siglinde Barck und Jutta Schulz

Ringschlußreaktionen mit 2-Hydrazino-pyridin, II¹⁾

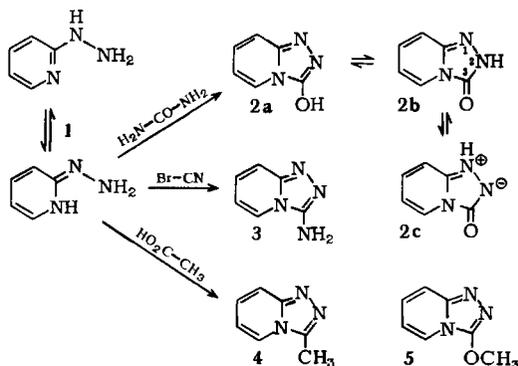
Synthese 3-substituierter *s*-Triazolo[4.3-*a*]pyridine

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster und dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 15. Februar 1966)

Beim Erhitzen von 2-Hydrazino-pyridin mit Essigsäure entsteht in guter Ausbeute 3-Methyl-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyridin (4). Mit Propion-, Butter- und Gluconsäure erfolgt unter entsprechenden Bedingungen nur Acylierung des 2-Hydrazino-pyridins am β -Hydrazinstickstoff, während Valerian- und Capronsäure überhaupt nicht reagieren. Die mit Propion- und Buttersäure erhaltenen acylierten 2-Hydrazino-pyridine (7, 8) spalten beim trockenen Erhitzen Wasser ab und bilden 3-Äthyl- bzw. 3-Propyl-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyridin (9 bzw. 10). — Erhitzen von 2-Hydrazino-pyridin mit Harnstoff bzw. Bromcyan ergibt 3-Hydroxy- bzw. 3-Amino-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyridin (2 bzw. 3).

2-Hydrazino-pyridin, das durch direkte Hydrazinierung von Pyridin mit Natriumhydrazid bequem zugänglich ist²⁾, reagiert mit Ameisensäure, Salpetriger Säure sowie mit Thionylchlorid analog dem *o*-Phenylendiamin unter Ringschluß (vgl. I. c.¹⁾). In der vorliegenden Arbeit wurden einige weitere Ringschlußreaktionen des *o*-Phenylendiamins auf 2-Hydrazino-pyridin übertragen.



Die Kondensation von *o*-Phenylendiamin mit Harnstoff, Bromcyan bzw. Essigsäure führt zu 2-Hydroxy-³⁾, 2-Amino-⁴⁾ bzw. 2-Methyl-benzimidazol⁵⁾. Entsprechend

¹⁾ I. Mitteil.: Th. Kauffmann und H. Marhan, Chem. Ber. 96, 2519 (1963).

²⁾ Th. Kauffmann, J. Hansen, Ch. Kosel und W. Schoeneck, Liebigs Ann. Chem. 656, 103 (1962).

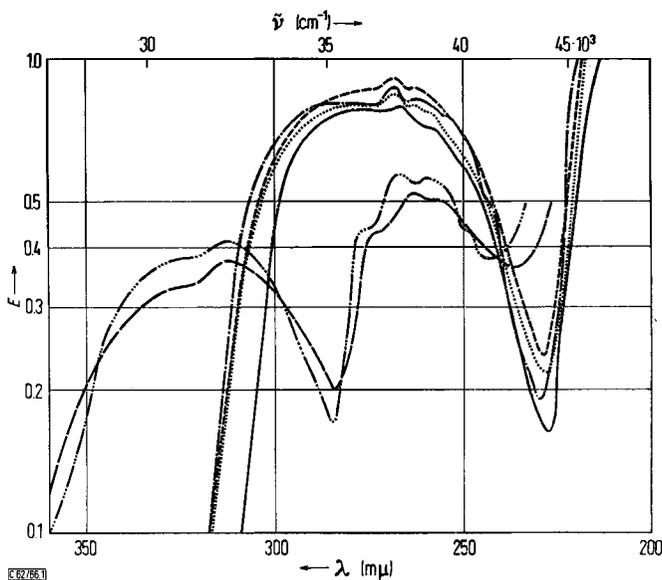
³⁾ O. Kym, J. prakt. Chem. [2] 75, 323 (1907).

⁴⁾ P. Pierron, Ann. chim. phys. 15, 191 (1908).

⁵⁾ A. Ladenburg, Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 826 (1878).

konnten wir 2-Hydrazino-pyridin (1)⁶⁾ mit diesen Reagenzien in 77-, 73- bzw. 83-proz. Ausbeute zu 3-Hydroxy- (2a), 3-Amino- (3) bzw. 3-Methyl-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyridin (4) umsetzen⁷⁾.

Die Konstitution der Reaktionsprodukte 2a–4 befindet sich im Einklang mit den Analysen, Zerewitinoff- und Molekulargewichtsbestimmungen sowie den UV- (s. Abbild.), IR- und NMR-Spektren.



UV-Absorptionsspektrum in Methanol von — *s*-Triazolo[4.3-*a*]pyridin, ····· 3-Methyl- (4), - - - - 3-Äthyl- (9), - · - · 3-Propyl- (10), - · - · - 3-Hydroxy-*s*-triazolo[4.3-*a*]pyridin (2) (im Gleichgewicht mit Oxoform) und - - - - Methylierungsprodukt vom Schmp. 105–106°. Konzentration: 0.1 mMol/l. Ordinate: $E = \log I_0/I$

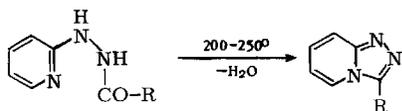
2a liegt dem IR-Spektrum zufolge in Chloroform, Aceton oder Methanol im Gleichgewicht mit der tautomeren Oxoform 2b oder 2c vor (in Chloroform: OH-Valenzschwingung bei 3450, C=O-Valenzschwingung bei 1708/cm). Chemisch verhält es sich erwartungsgemäß wie ein Phenol: es ist unlöslich in wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, wird aber von 2*n* NaOH unter Verbrauch von einem Mol Lauge glatt aufgenommen. Wie ein Phenol reagiert es mit Diazomethan zu einer Methylverbindung (Deformationsschwingung der CH₃-Gruppe im IR-Spektrum [KBr] bei 1375/cm; CH₃-Singulett im NMR-Spektrum [60 MHz] bei 5.60 τ) vom Schmp. 105–106°. Die Frage, ob es sich dabei um die *O*-Methylverbindung 5 oder um eine zu 2b oder 2c analoge *N*-Methylverbindung handelt, die aufgrund der vorliegenden Spektren nicht zu entscheiden ist (die Lage des erwähnten CH₃-Singulett im NMR-Spektrum

⁶⁾ 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.

⁷⁾ Vorläufig mitgeteilt: Th. Kauffmann, H. Hacker, Ch. Kosel und K. Vogt, Z. Naturforsch. 14b, 601 (1959).

spricht eher für OCH_3 , schließt aber NCH_3 nicht aus; das IR-Spektrum $[\text{KBr}]$ zeigt im Bereich von $1640\text{--}1760/\text{cm}$ drei starke Banden, von denen eine einer $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe zukommen könnte, beabsichtigen wir auf synthetischem Wege zu klären.

4 wurde direkt durch Erhitzen des 2-Hydrazino-pyridins mit Eisessig auf 140° gewonnen. Bei der Umsetzung in siedender $4n$ Salzsäure mit Essigsäure — der eingangs formulierte Ringschluß zwischen *o*-Phenylendiamin und Fettsäuren zu 2-Alkylbenzimidazolen erfolgt in 2 bis $4n$ Salzsäure besonders glatt⁸⁾ — entstand statt **4** eine um 1 Mol. H_2O reichere Substanz, die eine Carbonylgruppe (IR-Spektrum) enthält und im Gegensatz zu **4** ammoniakalische Silbernitrat-Lösung reduziert. Da diese Substanz dem IR-Spektrum zufolge keine NH_2 -Gruppe besitzt und beim trockenen Erhitzen unter Wasserabspaltung nahezu quantitativ in **4** übergeht, ist es kaum zweifelhaft, daß ihr von den drei möglichen Konstitutionsformeln die Formel **6** zukommt.



6: $\text{R} = \text{CH}_3$

7: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$

8: $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$

4: $\text{R} = \text{CH}_3$

9: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$

10: $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$

Propion-, Butter-, Valerian-, Capron- und Gluconsäure verhielten sich überraschenderweise beim Erhitzen mit **1** — ohne Salzsäurezusatz — anders als Ameisensäure⁹⁾ und Essigsäure. Propion-, Butter- und Gluconsäure bildeten nur der Acetylverbindung **6** analoge Säurehydrazide, während Valerian- und Capronsäure überhaupt nicht reagierten. — Die erhaltenen Hydrazide **7** bzw. **8** konnten analog **6** durch trockenes Erhitzen in über 90-proz. Ausbeute zu den 3-Alkyl-triazolopyridinen **9** bzw. **10** cyclisiert werden. Deren UV-Spektren stimmen weitgehend mit denen des unsubstituierten *s*-Triazolo[4.3-*a*]pyridins⁹⁾ und seines 3-Methyl-Derivats **4** überein. In $4n$ HCl reagierten Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure nicht mit 2-Hydrazino-pyridin. Da Propion- und Buttersäure *ohne Salzsäurezusatz* mit 2-Hydrazino-pyridin reagieren, zeigt dieser Befund, daß Salzsäure durch Protonierung hemmt.

Weshalb sich die Carbonsäure-Paare Ameisensäure/Essigsäure, Propionsäure/Buttersäure und Valeriansäure/Capronsäure in ihrem Verhalten gegen **1** so auffallend unterscheiden, ist noch unklar.

Wir danken den *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen, für die Anfertigung von NMR-Spektren (Prof. *M. Pestemer*) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für wertvolle finanzielle Unterstützung.

⁸⁾ Literaturzusammenstellung über Ringschlußreaktionen mit *o*-Phenylendiamin: *K. Hofmann* in: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds; Imidazole and Its Derivates*, Teil I, S. 260, Interscience Publishers, New York — London 1953.

⁹⁾ Ameisensäure reagiert nach *R. G. Fargher* und *R. Furness*, *J. chem. Soc. [London]* **107**, 691 (1915), mit **1** zu *s*-Triazolo[4.3-*a*]pyridin, das als Hydrochlorid und Chloroplatinat isoliert wurde. Die freie Base beschreiben wir im Versuchsteil.

Beschreibung der Versuche

A) 2-Hydrazino-pyridin und Harnstoff bzw. Bromcyan

1. *3-Hydroxy-s-triazolo[4.3-a]pyridin* (**2**): 3.3 g (30.0 mMol) *2-Hydrazino-pyridin* und 4.0 g (65 mMol) *Harnstoff* wurden 2 Stdn. auf 160–170° erhitzt, wobei Verflüssigung und starke Ammoniak-Entwicklung eintritt. Die erkaltete Schmelze wurde zerrieben und gab aus Äthanol 3.1 g blaßgelbe Nadeln vom konst. Schmp. 229°, Ausb. 77%.

Die wäbr. Lösung reagiert neutral und reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung nicht; rotbraune Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

NMR (60 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): von 0.5–2.3 τ unvollständig aufgelöstes Spektrum der 4 Arylprotonen mit Dublett bei 1.30 τ, Triplets bei 0.52, 0.65, 1.38 τ und Multiplett bei 1.9 bis 2.3 τ.

$C_6H_5N_3O$ (135.1) Ber. C 53.34 H 3.73 N 31.10 O 11.83
 Gef. C 53.63 H 3.87 N 30.51 O 12.34
 Gef.¹⁰⁾ bei 23°: 0.9 akt. H, bei 80°: 1.0 akt. H
 Mol.-Gew. 132 (kryoskop. in Wasser)

Methylierungsprodukt: Eine Lösung von 1.0 g (7.4 mMol) **2** in 50 ccm Methanol wurde bei 20° mit überschüss. *Diazomethan* in Äther versetzt. Nach einigen Stdn. wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Durch dreimaliges Umkristallisieren des Rohproduktes (Schmp. 96–97°) aus Essigester erhielt man 0.70 g (64%) mit Schmp. 105–106°.

NMR (60 MHz, CDCl₃): CH₃-Singulett bei 5.60 τ, von 0.6–2.3 τ 4 Aryl-H mit Dublett bei 1.25 τ, Triplets bei 0.60, 1.41 τ und Multiplett bei 1.9–2.3 τ.

$C_7H_7N_3O$ (149.2) Ber. C 56.36 H 4.73 N 28.17 Gef. C 56.53 H 5.01 N 26.97

Monopikrat: Nadeln, aus Äthanol, Schmp. 180°.

$C_7H_8N_3O]C_6H_2N_3O_7$ (378.3) Ber. C 41.28 H 2.66 N 22.22 Gef. C 41.54 H 2.68 N 21.52

2. *3-Amino-s-triazolo[4.3-a]pyridin* (**3**): Einer Lösung von 6.0 g *Bromcyan* (56 mMol) in 70 ccm Wasser wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 6.0 g (55 mMol) **1** in 50 ccm Wasser innerhalb von 30 Min. unter Rühren zugetropft (ohne Kühlung tritt heftige Wärme- und Gasentwicklung ein). Dann wurde 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. zu ²/₃ abdestilliert. Das beim Abkühlen kristallin abgeschiedene *Monohydrobromid* (Rohschmp. 242°) schmolz nach Umlösen aus absol. Äthanol bei 243–244° (Zers.; hellgelbe quadratische Plättchen). Ausb. 73%. — Die Substanz reduzierte ammoniakalische Silbernitratlösung nicht.

$C_6H_7N_4]Br$ (215.1) Ber. C 33.50 H 3.28 Br 37.16 N 26.06
 Gef. C 33.62 H 3.36 Br 37.23 N 26.92, 26.74

Die *Base* wurde aus wäbr. Lösung des *Hydrobromids* mit 2*n* *Ammoniak* freigesetzt. Nach Umlösen aus Wasser und dann aus Methanol erhielt man 64% (bez. auf **1**) blaßgelbe Würfel vom Schmp. 226°; mäßig löslich in Wasser oder Methanol, schwerlöslich in Äther, Methyläthylketon oder Benzol; ammoniakalische Silbernitrat-Lösung wird nicht reduziert.

NMR (60 MHz, CDCl₃): NH₂-Singulett bei 4.15 τ, von 0.6–2.1 τ 4 Arylprotonen mit Dublett bei 1.35 τ, Triplets bei 0.62, 0.75, 1.25 τ und Multiplett bei 1.6–2.1 τ.

$C_6H_6N_4$ (134.2) Ber. C 53.73 H 4.50 N 41.77 Gef. C 53.70 H 4.61 N 41.10
 Gef.¹⁰⁾ bei 23°: 0.8 akt. H, bei 85°: 1.8 akt. H
 Mol.-Gew. 128 (kryoskop. in Wasser)

¹⁰⁾ Zerewitinoff-Bestimmung in Pyridin/Anisol-Gemisch.

B) 2-Hydrazino-pyridin und Carbonsäuren

1. *s-Triazolo[4.3-a]pyridin*⁹⁾: Das beim Abdampfen der *Ameisensäure* erhaltene kristalline, stark hygroskopische Produkt⁹⁾ wurde in wenig Wasser gelöst. Beim Sättigen mit Kaliumcarbonat schied sich ein schwarzbraunes Öl ab, das mit Chloroform aufgenommen wurde. Die getrocknete Chloroformlösung hinterließ Kristalle, die nach Umlösen aus Toluol und aus Essigester bei 78° (farblose Plättchen) schmolzen. Ausb. 37%.

UV¹¹⁾: λ_{\max} 213, 267; λ_{\min} 228 m μ .

NMR (60 MHz, CDCl₃): Singulett des Triazol-Protons bei -0.85τ , von -0.95 bis 1.95τ unvollständig aufgelöstes Spektrum der 4 Protonen des Pyridinringes.

C₆H₅N₃ (119.1) Ber. C 60.49 H 4.23 N 35.28 Gef. C 60.11 H 4.42 N 34.66

2. Umsetzungen mit Essigsäure

a) 3-Methyl-*s-triazolo[4.3-a]pyridin* (4): Eine Lösung von 10.0 g I (92 mMol) in 60 ccm *Eisessig* wurde 2 Stdn. auf 140° erhitzt. Die dunkelrote Lösung wurde i. Vak. auf wenige ccm eingengt. Die im Eisbad gebildeten Kristalle wurden abgesaugt und in Wasser gelöst. Beim Sättigen bei 0° mit Kaliumcarbonat schieden sich 83% farblose Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser bei 62–63° schmolzen. Eintägiges Trocknen i. Vak. über H₂SO₄ erhöhte den Schmp. auf 129–130°. Bei der Zerewitinoff-Bestimmung konnte kein aktiver Wasserstoff nachgewiesen werden.

UV¹¹⁾: λ_{\max} 213, 268; λ_{\min} 228 m μ .

NMR (60 MHz, CDCl₃): CH₃-Singulett bei 6.72 τ , von 0.3–1.9 τ 4 Arylprotonen.

C₇H₇N₃ (133.2) Ber. C 63.16 H 5.29 N 31.55

Gef. C 63.44; 62.80 H 5.39; 5.57 N 31.20; 31.15

Die Substanz ist gut löslich in Methanol, Äthanol oder Methyläthylketon, schwerlöslich in Benzol oder Äther. Sie reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung nicht. Mit äthanol. *Salzsäure* entsteht das *Monohydrochlorid*, Schmp. 297° (Äthanol).

C₇H₈N₃Cl (169.6) Ber. C 49.57 H 4.75 Cl 20.90 N 24.78

Gef. C 49.81 H 4.93 Cl 20.92 N 24.47

Monopikrat: Schmp. 243–244° (Äthanol).

C₇H₈N₃C₆H₂N₃O₇ (362.3) Ber. C 43.10 H 2.78 N 23.21 Gef. C 43.05 H 2.78 N 23.30

b) *N-Acetyl-N'-[α -pyridyl]-hydrazin* (6): In die unter Rückfluß siedende Lösung von 15.0 g 2-Hydrazino-pyridin (138 mMol) in 70 ccm 4*n* HCl ließ man unter Rühren 9.0 g (0.15 Mol) *Eisessig* eintropfen und erhitze noch 2 Stdn. zum Sieden. Beim Abkühlen fielen 78% blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 179–182° aus; nach mehrfachem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol farblose Plättchen vom Schmp. 201–202°. Die Substanz reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Nach den Analysenwerten, dem IR-Spektrum¹²⁾ und dem unten beschriebenen Übergang in 4 liegt 6·HCl vor.

C₇H₁₀N₃OCl (187.6) Ber. C 44.82 H 5.37 N 22.40 Cl 18.89

Gef. C 44.88 H 5.56 N 22.65 Cl 18.66

Die mit *Kaliumcarbonat* freigesetzte farblose *Base* 6 zeigte den Schmp. 149° (Isopropylalkohol).

¹¹⁾ Methanolische Lösung; Konzentration: 0.1 mMol/l.

¹²⁾ K. Vogt, Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt 1961.

Zur *Überführung* in **4** wurde **6** in wenig Wasser mit etwas mehr als der äquimol. Menge *Eisessig* versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen bildeten sich Kristalle, die aus heißem Wasser umgelöst wurden. Die gleiche Base entstand in 88-proz. Ausb. bei der trockenen Destillation von **6** aus dem 220° Bad/12 Torr.

3. Umsetzung mit Propionsäure

a) *N-Propionyl-N'-[α -pyridyl]-hydrazin (7)*: Eine Lösung von 7.0 g (64 mMol) **1** und 14.3 g (0.19 Mol) *Propionsäure* in 100 ccm Methanol wurde 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann auf 20 ccm eingeeengt. Die nach mehreren Tagen abgeschiedenen Kristalle gaben aus Äthanol 32% farblose Plättchen vom Schmp. 130–131°. Die Konstitution ergibt sich aus der reduzierenden Wirkung auf ammoniakalische Silbernitrat-Lösung, den Analysenwerten und der Ähnlichkeit des IR-Spektrums mit dem von **6**.

$C_8H_{11}N_3O$ (165.2) Ber. C 58.17 H 6.71 N 25.44 Gef. C 58.34 H 6.68 N 25.54

Monopikrat: Aus Äthanol gelbe, bei 189–190° schmelzende Nadeln.

$C_8H_{12}N_3O[C_6H_2N_3O_7]$ (394.3) Ber. C 42.65 H 3.58 N 21.31 Gef. C 42.78 H 3.85 N 20.99

b) *3-Äthyl-s-triazolo[4.3-a]pyridin (9)*: Bei der trockenen Destillation i. Wasserstrahlvak. (Badtemp. ca. 250°) ging **7** prakt. quantitativ in **9** (s. unten) über.

Zur *präparativen Darstellung* dieser Base wurde **9** nicht isoliert: 15.0 g (138 mMol) **1** und 30 ccm *Propionsäure* wurden 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei 200–202°/12 Torr gingen 17.1 g farbloses Öl über, das zu Kristallen vom Schmp. 43–45° erstarrte. Die Substanz (leicht löslich in Wasser, Äthanol oder Äther) ist stark hygroskopisch; bei Versuchen, sie aus n-Hexan oder n-Hexan/Äthanol (2:1) umzukristallisieren, erhöhte sich der Schmp. nicht.

UV¹¹⁾: λ_{max} 218, 268; λ_{min} 228 m μ .

NMR (60 MHz, CDCl₃): CH₃ 8.20 τ , CH₂ 6.25 τ , von 0.3–2.0 τ 4 Arylprotonen.

$C_8H_9N_3$ (147.2) Ber. C 65.28 H 6.16 N 28.55 Gef. C 64.84 H 6.16 N 28.01

Das mit äther. *Salzsäure* gefällte *Monohydrochlorid* kam aus Benzol/Äthanol (1:4) mit Schmp. 239–241°.

$C_8H_{10}N_3Cl$ (183.6) Ber. C 52.32 H 5.49 Cl 19.31 N 22.88
Gef. C 52.53 H 5.57 Cl 19.18 N 22.61

Monopikrat: Aus Äthanol Schmp. 204–205°

$C_8H_{10}N_3[C_6H_2N_3O_7]$ (376.3) Ber. C 44.67 H 3.21 N 22.34 Gef. C 44.94 H 3.06 N 21.97

4. Umsetzung mit Buttersäure

a) *N-Butyryl-N'-[α -pyridyl]-hydrazin (8)*: Eine Lösung von 7.6 g (70 mMol) **1** und 13.2 g (0.15 Mol) *Buttersäure* in 100 ccm Methanol wurde 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen der Lösung gab der Rückstand aus Essigester 45% farblose Kristalle vom Schmp. 152°. Aufgrund der reduzierenden Wirkung auf ammoniakalische Silbernitrat-Lösung, der Analysenwerte und des IR-Spektrums liegt **8** vor.

$C_9H_{13}N_3O$ (179.2) Ber. C 60.31 H 7.31 N 23.45 Gef. C 60.68 H 7.44 N 23.38

b) *3-Propyl-s-triazolo[4.3-a]pyridin (10)*: Trockene Destillation von **8** (Badtemperatur ca. 250°) i. Vak. führte praktisch quantitativ zu **10**.

Zur *präparativen Darstellung* wurden 12.0 g **1** und 40 ccm *Buttersäure* 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei 214–216°/15 Torr gingen 16.8 g (94%) hellgelbes Öl über, das in der Vorlage zu hygroskopischen Kristallen vom Schmp. 49–52° erstarrte.

UV¹¹⁾: λ_{max} 219, 268; λ_{min} 230 m μ .

NMR (MHz, CDCl_3): Bei 8.75 τ (Triplet), 7.65 τ (Multiplett), 6.35 τ (Triplet) Signale der Propylgruppe, von 0.3–2.0 τ 4 Arylprotonen.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3$ (161.2) Ber. C 67.05 H 6.88 N 26.07 Gef. C 67.04 H 6.79 N 25.89

Monohydrochlorid: Aus Aceton/Äthanol (9:1) Schmp. 189–190°.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Cl}$ (197.7) Ber. C 54.68 H 6.12 Cl 17.94 N 21.26
Gef. C 54.67 H 6.00 Cl 17.80 N 20.72

Monopikrat: Schmp. 196–197°, aus Äthanol.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ (390.3) Ber. C 46.15 H 3.62 N 21.53 Gef. C 46.37 H 3.62 N 21.44

5. *Umsetzung mit Gluconsäure zu N-Gluconyl-N'-[α -pyridyl]-hydrazin*: Die Lösung von 1.1 g (10.1 mMol) **1** und 2.0 g (10.2 mMol) *Gluconsäure* wurde 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand in wenig heißem Äthanol gelöst. Nach 12 Stdn. bei Raumtemp. wurde abgesaugt; aus 50-proz. Äthanol nach Trocknen über P_2O_5 i. Vak.¹³⁾ war der Schmp. 133°; reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Ausb. 61%.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6$ (287.3) Ber. C 45.99 H 5.96 N 14.63 O 33.42
Gef. C 45.48 H 6.21 N 14.61 O 34.39

Monopikrat: Schmp. 156°, aus 80-proz. Äthanol.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_6\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ (516.4) Ber. C 39.53 H 3.90 N 16.80 O 40.29
Gef. C 39.43 H 4.05 N 16.02 O 40.23

¹³⁾ Die nicht getrocknete Substanz schmilzt bei 126° und enthält nach den Analysenwerten 1 Mol. Kristallwasser. [62/66]