

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

100. Jahrg. Nr. 8

S. 2467—2778

*Hans Paulsen und Gerd Steinert*

Hydrazinreaktionen, II<sup>1)</sup>

## **Darstellung von 5-Hydrazino-5-desoxy-D-xylose. Umwandlung in N-Amino-D-xylopiperidino- und ein dimeres Hexahydrotetrazin-Derivat**

Aus dem Institut für Organische Chemie, Chemisches Staatsinstitut, Universität Hamburg

(Eingegangen am 10. Februar 1967)



5-Hydrazino-1.2-*O*-isopropyliden-5-desoxy-D-xylofuranose (2) liefert mit schwefliger Säure ein 5-Hydrazino-5-desoxy-D-xylose-Schwefligsäure-Addukt (3), das alkalisch zur freien 5-Hydrazino-5-desoxy-D-xylose spaltbar ist. Diese schließt den Halbacetalring in alkalischer Lösung zur *N*-Amino-D-xylopiperidino- (7). In neutraler Lösung dimerisiert 7 zum Hexahydrotetrazin-Derivat 5. Hydrierung von 7 liefert 1.5-Imino-1.5-didesoxy-D-xylit (9), Reaktion mit Blausäure das Nitril 8. In saurer Lösung in der Hitze kann 7 unter dreifacher Wasserabspaltung zum *N*-Amino-3-hydroxy-pyridiniumbetain-hydrat (17) reagieren.



5-Amino-5-desoxy-D-xylose bildet in alkalischer Lösung eine Piperidino-Form mit stickstoffhaltigem Sechsring aus<sup>2,3)</sup>. Von Interesse sind in diesem Zusammenhang das Verhalten und die Reaktionsweise der 5-Hydrazino-5-desoxy-D-xylose. Dieser Verbindung stehen drei Ringschlußmöglichkeiten zur Wahl. Je nachdem welches der beiden Stickstoffatome der Hydrazingruppe mit der Aldehydgruppe an C-1 reagiert, wird ein *N*-Amino-Sechsringszucker mit einem Stickstoff im Ring oder ein Siebenring-Zucker mit zwei Stickstoffatomen im Ring gebildet. Ferner wäre die Ausbildung eines cyclischen Siebenringhydrazons denkbar. In der vorliegenden Arbeit werden Synthese und Eigenschaften der 5-Hydrazino-5-desoxy-D-xylose untersucht.

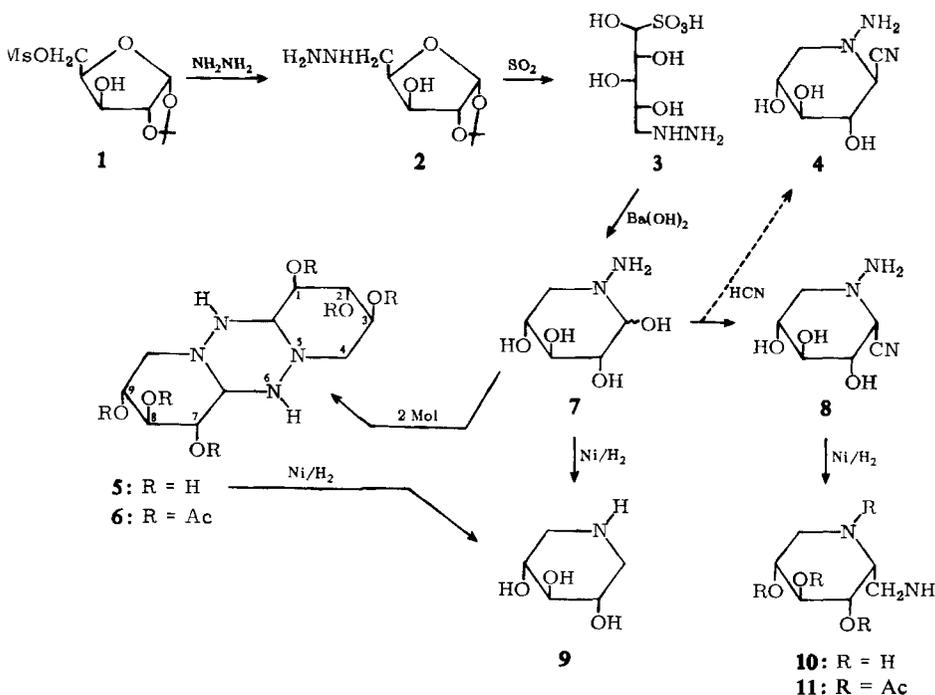
1) I. Mitteil.: *H. Paulsen und D. Stoye*, Chem. Ber. **99**, 908 (1966).

2) *H. Paulsen*, Angew. Chem. **78**, 501 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 495 (1966).

3) *H. Paulsen, F. Leupold und K. Todt*, Liebigs Ann. Chem. **692**, 200 (1966).

Als Ausgangsmaterial für die Synthese steht die 1,2-*O*-Isopropyliden-5-*O*-mesyl-D-xylofuranose (**1**) zur Verfügung, die durch Erhitzen mit Hydrazin in den Hydrazino-Zucker **2** übergeführt werden kann<sup>4</sup>). Durch Peracetylierung von **2** wird 5-[ $\alpha,\beta$ -Diacetyl-hydrazino]-1,2-*O*-isopropyliden-3-*O*-acetyl-5-desoxy-D-xylofuranose erhalten. Mit Schwefeldioxid in wäßriger Lösung läßt sich **2** in der Kälte hydrolysieren und liefert das gut kristallisierende offenkettige 5-Hydrazino-5-desoxy-D-xylose-Schwefligsäure-Addukt (**3**).

Durch Abspaltung von  $\text{H}_2\text{SO}_3$  aus **3** mit Bariumhydroxidlösung wird die Carbonylgruppe des Zuckers an C-1 freigesetzt. Hierbei tritt, wie das Fehlen einer Carbonylbande im UV-Spektrum zeigt, sofort Ringschluß zum Halbacetal ein, wobei die Hydrazinogruppe mit der Hydroxylgruppe an C-4 konkurriert. Als weitaus begünstigte Form wird *N*-Amino-D-xylopiperidino (**7**) gebildet, die den aus sterischen Gründen bevorzugten Sechsring enthält. Eine Reaktion des  $\beta$ -Stickstoffs der Hydrazinogruppe zum Siebenring wurde nicht beobachtet.



Der Beweis, daß die Sechsringform **7** vorliegt, ergibt sich aus folgenden Reaktionen: Die katalytische Hydrierung der alkalischen Lösung von **7** führt unter Spaltung der Hydrazingruppe zum 1,5-Imino-1,5-dideoxy-D-xylofuran (**9**), der in das bekannte kristallisierte Tetraacetat von **9**<sup>5</sup>) übergeführt wurde. Die Lösung von **7** reagiert sehr leicht mit Blausäure. In **7** liegt wie in der *D*-Xylopiperidino eine Carbinolamin-Anordnung

4) M. L. Wolfrom, F. Shafizadeh, R. K. Armstrong und T. M. Shen Han, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3716 (1959).

5) H. Paulsen, Liebigs Ann. Chem. **683**, 187 (1965).

vor, die einer  $\alpha$ -Aminoalkylierung zugänglich ist. Mit Blausäure können die *N*-Amino-2.6-imino-2.6-didesoxy-*D*-hexonsäurenitrile **4** und **8** in der *gulo*- oder *ido*-Konfiguration entstehen. Die katalytische Hydrierung des isolierten Nitrils liefert 6-Amino-1.5-imino-1.5.6-tridesoxy-*D*-idit (**10**), dessen Pentaacetat **11** mit einer auf anderem Wege synthetisierten Probe<sup>6)</sup> identisch war. Das aus **7** dargestellte Hexonsäurenitril besitzt demnach die *ido*-Konfiguration **8**. Die Addition von Blausäure an **7** erfolgt in der Weise, daß die Nitrilgruppe sich axial anordnet. Die Sechsringsstruktur in **7** ist somit sichergestellt.

*D*-Xyloperipidinose liegt in alkalischer und neutraler Lösung im Gleichgewicht mit einem durch Wasserabspaltung gebildeten Piperidein vor, das mit Hilfe des Zirkulardichroismus nachgewiesen werden kann<sup>3)</sup>. Sie ist infolge ihrer extremen Säurelabilität nicht in reiner Form isolierbar. Bei der *N*-Amino-*D*-xyloperipidinose (**7**) sollten die Möglichkeiten der Isolierung günstiger sein, da ein Gleichgewicht Piperidinose—Piperidein nicht besteht, weil eine primäre Wasserabspaltung in analoger Weise nicht möglich ist. Die Lösung von **7** zeigt im Zirkulardichroismus auch keinen Cotton-Effekt. Erst in stark saurer Lösung nach Protonierung von **7** wären die Voraussetzungen für eine Wasserabspaltung zur Imoniumform **13** gegeben.

Durch Einengen einer neutralen Lösung von **7** läßt sich eine relativ stabile kristalline Substanz gewinnen, bei der nach den Analysendaten pro Mol **7** ein Mol Wasser abgespalten wurde. Nach der Molekulargewichtsbestimmung ist die Substanz dimer und hat die Struktur eines Perhydro-dipyrido-*s*-tetrazin-Derivates (**5**). Mit Pyridin/Acetanhydrid ergibt **5** das Hexa-*O*-acetat **6**. Die Tetrazin-iminogruppen in **5** lassen sich nicht acetylieren. Bei der katalytischen Hydrierung von **5** wird unter Aufspaltung des Tetrazinringes 1.5-Imino-1.5-didesoxy-*D*-xylyl (**9**) erhalten. Über die Stereochemie der Ringverknüpfung von **5** lassen sich keine Aussagen machen, da die NMR-Spektren von **5** und **6** nicht deutbar sind.

Die Kondensation zu **5** hat gewisse Ähnlichkeit mit einer von Schmitz<sup>7)</sup> angegebenen Reaktion, nach der *N*-Amino-3.4-dihydro-isochinoliniumchlorid bei Alkalibehandlung über eine **7** entsprechende Carbinolhydrazin-Zwischenstufe zum Octahydro-diisochinolino-*s*-tetrazin-System dimerisiert.

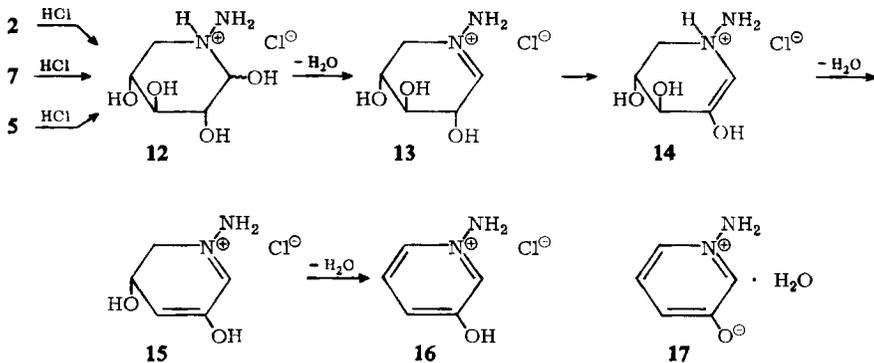
Die Kondensation von zwei Molekülen **7** zu **5** findet nur in neutraler Lösung statt. Dies läßt sich durch die Reaktion mit Blausäure zeigen. In alkalischer Lösung liegt das Monomere **7** vor, das leicht mit Blausäure zu **8** reagiert. In neutraler Lösung ist dagegen eine Reaktion mit Blausäure nicht mehr möglich, da das entstandene Dimere **5** mit Blausäure nicht reagieren kann.

Nicht so einheitlich verlaufen die Reaktionen der 5-Hydrazino-5-desoxy-*D*-xylose in saurer Lösung. Beim Behandeln von **2**, **7** und **5** mit *n* HCl bei Raumtemperatur lassen sich bereits eine Reihe neuer Substanzen dünnschichtchromatographisch nachweisen. Die Lösung zeigt im Zirkulardichroismus keinen Cotton-Effekt. Die *N*-Amino-piperideinium-Form **13**, die aus der protonierten Form **12** entstehen sollte, ist somit in meßbaren Mengen nicht vorhanden. Die Lösung enthält, wie die negative Reaktion mit alkalischer *o*-Dinitrobenzollösung zeigt, kein Amadori-Produkt. Eine

<sup>6)</sup> K. Todt, Dissertat., Univ. Hamburg 1967.

<sup>7)</sup> E. Schmitz, Chem. Ber. **91**, 1495 (1958).

cyclische Amadori-Umlagerung, wie sie bei der *D*-Xyloperidinosose beobachtet wird<sup>5)</sup>, tritt bei der *N*-Amino-Verbindung **7** nicht ein.



Beim Erwärmen der salzsaurer Lösungen von **2**, **7** und **5** tritt starke Dunkelfärbung auf. Durch säulenchromatographische Auftrennung eines derartigen neutralisierten Hydrolyseansatzes gelang es, in 2-proz. Ausbeute *N*-Amino-3-hydroxy-pyridiniumbetain-hydrat (**17**) zu isolieren. In sehr viel besserer Ausbeute (24%) ist **17** durch saure Hydrolyse von 5-[ $\alpha,\beta$ -Diacetyl-hydrazino]-1.2-*O*-isopropyliden-3-*O*-acetyl-5-desoxy-*D*-xylofuranose (peracetylierte Verbindung **2**) zu erhalten.

**17** läßt sich ebenfalls durch Umsetzung von 3-Hydroxy-pyridin mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure<sup>8)</sup> in alkalischer Lösung synthetisch gewinnen. Beide Substanzen erwiesen sich als identisch. Sie liefern mit salpetriger Säure unter Desaminierung 3-Hydroxy-pyridin zurück und kuppeln mit diazotierter Sulfanilsäure zu einem roten Farbstoff. In ihren UV-Spektren treten charakteristische pH-abhängige Verschiebungen auf (s. Tab.). In saurer Lösung liegt die Pyridinium-Form **16** vor, der die Bande von 290 m $\mu$  zuzuordnen ist. In neutraler (pH 6.5) und alkalischer Lösung wird dagegen die dipolare Zwitterion-Form **17** bevorzugt, die sich durch die Bande 320 m $\mu$  zu erkennen gibt.

Vergleich von UV-Absorptionen der 3-Hydroxy-pyridin-Derivate

Verbindung	Lösungsmittel	Form	m $\mu$	m $\mu$	m $\mu$	m $\mu$
<i>N</i> -Amino-3-hydroxy-pyridin	0.1 <i>n</i> HCl	Kation	292		246	218
	pH 6.5	Dipolares Ion	322		248	223
	0.1 <i>n</i> NaOH	Dipolares Ion	322		248	232
<i>N</i> -Amino-3-hydroxy-4-methyl-5-phenyl-pyridin <sup>9)</sup>	0.1 <i>n</i> HCl	Kation	292			225
	pH 6.5	Dipolares Ion	320			228
3-Hydroxy-pyridin <sup>10)</sup>	0.1 <i>n</i> HCl	Kation	286			223
	pH 6.5	Gemisch	316	277	247	216
	0.1 <i>n</i> NaOH	Dipolares Ion	301			240

Die Umwandlung von **2** und **5** über die *N*-Amino-*D*-xyloperidinosose (**7**) in saurer Lösung zur Pyridinium-Verbindung **16** sollte nach einer ähnlichen Reaktionsfolge

<sup>8)</sup> R. Gösl und A. Meuwesen, Chem. Ber. **92**, 2521 (1959).

<sup>9)</sup> J. A. Moore, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3417 (1955).

<sup>10)</sup> E. Metzler und E. Snell, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2431 (1955).

ablaufen wie bei der D-Xyloperidinose<sup>2)</sup>. Danach lagert sich die Piperideinium-Form **13** in saurer Lösung zum Enaminol **14** um, welches unter  $\beta$ -Eliminierung Wasser über **15** zu **16** abspaltet. Die Befunde zeigen somit, daß die Pyridinbildungsreaktion im Prinzip auch bei der N-Amino-piperidinose in saurer Lösung abläuft. Die Reaktion ist jedoch keineswegs so einheitlich wie bei den anderen Piperidinosen und N-Alkyl-piperidinosen<sup>2)</sup>, bei denen in saurer Lösung die Umwandlung in Pyridin-Derivate nahezu quantitativ<sup>11)</sup> erfolgt.

### Beschreibung der Versuche

Die Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel G nach Stahl). Laufmittel: Benzol/Äthanol (3 : 1) + 3,2% Wasser oder Dioxan/Wasser (5 : 1). Anfärbung mit Anilin/Diphenylamin/Phosphorsäure in Äthanol oder Permanganat/Perjodat.

*5-Hydrazino-1,2-O-isopropyliden-5-desoxy-D-xylofuranose* (**2**): 4.0 g *1,2-O-Isopropyliden-5-mesyl-D-xylofuranose*<sup>4)</sup> (**1**) werden in 11 ccm wasserfreiem Hydrazin gelöst und im Stickstoffstrom unter Rückfluß 16–20 Stdn. bei 140–160° gekocht. Das überschüss. Hydrazin destilliert man i. Vak. soweit wie möglich bei 30° ab. Nach Aufnahme des Rückstandes in Äthanol fällt Hydraziniummethansulfonat kristallin aus. Das Filtrat wird mit methanolischer Salzsäure auf pH 5 gebracht, wobei restliches Hydrazin als Chlorid abgetrennt wird. Das Filtrat engt man i. Vak. zum Sirup ein. Ausb. 3.3 g **2**, das auf dem Dünnschichtchromatogramm geringe Nebenflecke zeigt und noch Hydraziniumchlorid enthält.

*5-[ $\alpha,\beta$ -Diacetyl-hydrazino]-1,2-O-isopropyliden-3-O-acetyl-5-desoxy-D-xylofuranose*: 2.4 g Sirup **2** werden in absol. Pyridin mit Acetanhydrid peracetyliert. Nach 12 Stdn. wird auf Eiswasser gegossen und mit Chloroform mehrmals extrahiert. Die vereinigten Chloroform-extrakte werden mit 10-proz. Salzsäure und anschließend mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wird zum Sirup eingedampft, der jedoch nicht ganz rein ist. Durch säulenchromatographische Trennung (Kieselgel nach Herrmann, Benzol/Methanol 40 : 1) gewinnt man die reine, aber nicht kristallisierte Acetylverbindung als farblosen Sirup. Ausb. 2.5 g (70%, bez. auf **1**),  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-11.6^\circ$  ( $c = 1.1$ , in Chloroform).

$C_{14}H_{22}N_2O_7$  (330.7) Ber. C 50.80 H 6.68 N 8.45 Gef. C 51.02 H 6.56 N 8.14

*5-Hydrazino-5-desoxy-D-xylose-Schwefligsäure-Addukt* (**3**): In eine Lösung von 3.3 g **2** in 15 ccm Wasser wird bei Raumtemp. 3 Tage Schwefeldioxid geleitet. Nach Klärung der gelben Lösung mit Aktivkohle gibt man bei 0° Äthanol bis zur Trübung zu. Der ausgefallene Sirup kristallisiert nach Anreiben sofort. Durch weitere Zugabe von Äthanol lassen sich insgesamt 2.6 g (71%, bez. auf **1**) gewinnen. Aus Wasser/Äthanol Schmp. 145–150° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+24.3^\circ$  ( $c = 1.0$ , in Wasser).

$C_5H_{14}N_2O_7S$  (246.2) Ber. C 24.40 H 5.72 N 11.38 S 13.00  
Gef. C 24.52 H 5.62 N 11.73 S 13.29

*N-Amino-D-xyloperidinose* (**7**): 1.0 g **3** werden mit 30 ccm gesätt. wäßr. Bariumhydroxid-Lösung verrieben und 1 Stde. stengelassen. Vom Bariumsulfit wird abzentrifugiert und der Niederschlag dreimal mit Wasser gewaschen. Die so erhaltene Lösung von **7** wird direkt weiter umgesetzt. Bei Neutralisierung tritt Dimerisierung zu **5** ein.

*N-Amino-2,6-imino-2,6-didesoxy-D-idonsäurenitril* (**8**): 1.0 g Addukt **3** wird mit 50 ccm gesätt. Bariumhydroxid-Lösung verrieben. Nach Abzentrifugieren und Waschen des Bariumsulfitniederschlags werden 2 ccm flüssige Blausäure zu der alkalischen Lösung von **7** gegeben. Die Lösung bleibt 1 Stde. stehen. Nach Neutralisation mit Kohlendioxid wird zum Sirup ein-

<sup>11)</sup> H. Paulsen, I. Sangster und K. Heyns, Chem. Ber. **100**, 802 (1967).

gedampft, wobei mehrmals vom nachfallenden Bariumcarbonat abfiltriert werden muß. Der Sirup kristallisiert erst nach Animpfen. Umkristallisation aus Methanol/Äther. Die Impfkristalle werden durch Säulentrennung an Kieselgel (nach Herrmann) mit Benzol/Methanol (1:2) gewonnen. Ausb. 620 mg (88%), Schmp. 139–141° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20}$ : +33° ( $c = 1.1$ , in Wasser).

$C_6H_{11}N_3O_3$  (173.2) Ber. C 41.60 H 6.40 N 24.22 Gef. C 41.67 H 6.33 N 24.03

*N-Acetamino-2.6-imino-3.4.5-tri-O-acetyl-2.6-didesoxy-D-idonsäurenitril*: 130 mg **8** werden in 4 ccm absol. *Pyridin* und 0.5 ccm *Acetanhydrid* 24 Stdn. stehengelassen. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und bei 30° i. Vak. eingengt. Den Sirup dampft man mehrmals mit Methanol ab, wobei Kristallisation eintritt. Man wäscht mit Petroläther pyridinfrei. Aus Äthanol/Petroläther Ausb. 180 mg (70%), Schmp. 144–145°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +7.5° ( $c = 1.1$ , in  $CHCl_3$ ).

$C_{14}H_{19}N_3O_7$  (341.2) Ber. C 49.25 H 5.61 N 12.30 Gef. C 49.26 H 5.70 N 12.28

*6-Amino-1.5-imino-1.5.6-tridesoxy-D-ident (10) und 6-Acetamino-1.5-acetylmino-2.3.4-tri-O-acetyl-1.5.6-tridesoxy-D-ident (11)*: 200 mg Nitril **8** werden mit Raney-Nickel bei Raumtemp. hydriert. Nach 4 Stdn. ist die *Wasserstoff*-Aufnahme beendet. Nach Filtrieren und Klären mit Aktivkohle erhält man aus der eingengten Lösung einen wasserhellen Sirup von **10**, der nach Trocknen über  $P_2O_5$  i. Vak. in absol. *Pyridin* mit *Acetanhydrid* peracetyliert wird. Ausb. 345 mg **11** (82%). Dieser Sirup war chromatographisch, IR-spektroskopisch und in der spezif. Drehung mit einer Vergleichsprobe<sup>6)</sup> identisch.  $[\alpha]_D^{20}$ : +23.7° ( $c = 2.4$ , in Methanol).

*1.2.3-D-xylo-Trihydroxy-7.8.9-D-xylo-trihydroxy-perhydro-dipyrido[1.2-b:1'.2'-e]-s-tetrazin (5)*: 2.0 g **3** werden mit 70 ccm gesätt. wäbr. *Bariumhydroxid*-Lösung verrieben und 1 Stde. stehengelassen. Vom Bariumsulfid wird abzentrifugiert, der Niederschlag dreimal mit Wasser gewaschen, die klare Lösung mit Kohlendioxid auf pH 7.5 gebracht, um überschüss. Barium als Carbonat zu fällen, und das Filtrat dann i. Vak. zu einem dicken Sirup eingengt. Nach mehrmaligem Abdampfen mit Methanol gewinnt man 1.15 g (97%) Rohkristalle. Man löst in wenig Wasser und kristallisiert durch Zugabe von Äthanol. Die Substanz wird i. Vak. über  $P_2O_5$  bei 120° getrocknet. Ausb. 950 mg, Schmp. 214–215° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20}$ : –47° ( $c = 0.6$ , in Wasser).

$C_{10}H_{20}N_4O_6$  (292.3) Ber. C 41.05 H 6.89 N 19.19

Gef. C 40.77 H 6.74 N 18.95

Mol.-Gew. 315 (osmometr. in Wasser)

*1.2.3-D-xylo-Triacetoxo-7.8.9-D-xylo-triacetoxo-perhydro-dipyrido[1.2-b:1'.2'-e]-s-tetrazin (6)*: 500 mg **5** werden in 15 ccm absol. *Pyridin* suspendiert. Nach Zugabe von 3 ccm *Acetanhydrid* schüttelt man 2–3 Tage, bis die Substanz vollständig in Lösung gegangen ist. Die auf Eiswasser gegossene Lösung wird mit Chloroform mehrmals extrahiert. Nach Eindampfen der gewaschenen und getrockneten Auszüge erhält man einen Kristallbrei, der sich aus Äthanol umkristallisieren läßt. Ausb. 710 mg (66%), Schmp. 217–218°,  $[\alpha]_D^{20}$ : –22° ( $c = 0.6$ , in Chloroform).

$C_{22}H_{32}N_4O_{12}$  (544.3) Ber. C 48.50 H 5.94 N 10.30

Gef. C 48.58 H 6.00 N 10.11

Mol.-Gew. 527 (osmometr. in Chloroform)

*1.5-Imino-1.5-didesoxy-D-xylyl (9)*

a) 180 mg Tetrazin **5** werden in wäbr. Lösung mit Raney-Nickel bei 50° hydriert. Nach 4 Stdn. ist die *Wasserstoff*-Aufnahme beendet. Die filtrierte Lösung wird zum Sirup eingengt. Nach Abdampfen mit Äthanol werden 142 mg (86%) nicht reduzierende Kristalle gewonnen, die aus heißem Äthanol unter Zusatz von Äther umkristallisiert werden können.

b) Ebenso kann die alkalische Lösung der *N-Amino-D-xylo-piperidino*se (**7**) zu **9** hydriert werden.

*Tetraacetat*: Mit absol. *Pyridin* und *Acetanhydrid*; das kristalline Tetraacetat stimmte mit einer authent. Probe<sup>5)</sup> im Schmp., IR-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm überein.

*N-Amino-3-hydroxy-pyridiniumbetain-hydrat* (**17**)

a) 1.0 g **3** wird in 5 ccm *n HCl* 2 Stdn. auf 70–80° im Wasserbad erhitzt. Durch die Lösung strömender Stickstoff entfernt das entstandene Schwefeldioxid. Die abgekühlte Lösung wird mit Aktivkohle geklärt und mit basischem Ionenaustauscher IR-45 neutralisiert. Die neutrale Lösung zeigt keine Amadori-Reaktion mit alkalischer *o*-Dinitrobenzol-Lösung, jedoch Kupplung zu einem roten Farbstoff mit diazotierter Sulfanilsäure. Man dampft die Lösung i. Vak. ein, nimmt den braunen Sirup in Methanol auf, filtriert von unlöslichen Produkten ab, gibt die auf ein kleines Volumen eingeeengte Lösung auf eine Säule (Kieselgel nach Herrmann) und eluiert mit Benzol/Äthanol (1 : 2). Nach Einengen erhält man 10 mg (2%) eines chromatographisch reinen Sirups, der mit salpetriger Säure zu 3-Hydroxy-pyridin desaminiert werden kann.

In besserer Ausbeute (24%) ist **17** aus dem Triacetat von **2** auf gleichem Wege erhältlich. **5** verhält sich bei der Hydrolyse wie **3**.

b) Zu 950 mg 3-Hydroxy-pyridin und 1.12 g Kaliumhydroxid in 8 ccm Wasser gibt man unter Eiskühlung eine Lösung von 1.13 g Hydroxylamin-O-sulfonsäure<sup>8)</sup> in 4 ccm Wasser und läßt über Nacht stehen. Danach wird noch 20 Min. auf 70° erhitzt. Man gibt 30 ccm Äthanol zu, filtriert vom Kaliumsulfat ab und dampft zum Sirup ein, der mit Äthanol aufgenommen wird. Nach Zugabe von Äther bis zur Trübung erfolgt Kristallabscheidung, die durch weitere Ätherzugabe vermehrt wird. Nicht umgesetztes 3-Hydroxy-pyridin kann durch Umkristallisation aus Äthanol/Äther entfernt werden. Ausb. 200 mg (16%), Schmp. 173–175° (Zers.).

UV (Wasser):  $\lambda_{\max}$  223 ( $\epsilon = 15900$ ), 322 ( $\epsilon = 5550$ ), Schulter bei 248 m $\mu$  ( $\epsilon = 9100$ ).

$C_5H_6N_2O \cdot H_2O$  (128.1) Ber. C 46.87 H 6.25 N 21.87 Gef. C 46.78 H 6.19 N 22.13

Die Identität der auf beiden Wegen hergestellten Verbindung **17** wurde dünnschichtchromatographisch, IR- und UV-spektroskopisch und durch die Desaminierungsreaktion sichergestellt.

[74/67]