

250. W. Marckwald, W. Klemm und H. Trabert:
 Untersuchungen in der Pyridinreihe. II.

[Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin: vorgetragen von
 Hrn. W. Marckwald in der Sitzung vom 26. März.]

In einer früheren Mittheilung unter gleichem Titel hat der Eine von uns¹⁾ die ersten Amidopyridine und deren Abkömmlinge kennen gelehrt. Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit schwefelhaltigen Derivaten des Pyridins. Solche waren bisher nur vereinzelt bekannt. Ausser der β -Pyridinsulfosäure, welche O. Fischer²⁾ durch tagelange Digestion des Pyridins mit rauchender Schwefelsäure bei 330–350° gewinnen konnte, ist nur noch eine Pyridindisulfosäure von nicht näher bestimmter Constitution zu nennen, die Koenigs und Hoffmann³⁾ bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Piperidin erhalten haben.

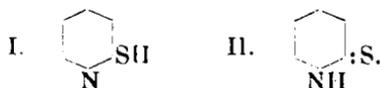
Die grosse Reactionsfähigkeit der α - und γ -Chlorpyridine gestattet leicht, diese Verbindungen durch Umsetzung mit Kaliumsulfhydrat in Mercaptane umzuwandeln, welche dann das Ausgangsmaterial für andere Schwefelabkömmlinge, Sulfide, Sulfosäuren u. s. w., bilden.

Obwohl die Bildungsweise und alle Umsetzungen der im Folgenden beschriebenen Mercaptane die Mercaptanformel bestätigen, so drängt doch die Geruchlosigkeit und die Farbe dieser Verbindungen, wie unten näher dargelegt werden soll, zu der Annahme, dass diese Körper als Thiopyridone aufzufassen sind.

Aus dem Nachfolgenden ergeben sich einige bemerkenswerthe Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Mercaptanen, dem α -Pyridylmercaptan und dem $\alpha\alpha'$ -Lutidyl- γ -mercaptan, sowohl hinsichtlich der Bedingungen ihrer Bildung, wie hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Reagentien.

Diese Unterschiede sollen bei der Beschreibung der zweiten Verbindungsreihe hervorgehoben werden.

α -Pyridylmercaptan (α -Thiopyridon),



α -Chlorpyridin, das nach der eleganten Methode von O. Fischer⁴⁾ jetzt eine bequem zugängliche Verbindung geworden ist, setzt sich mit der zehnfachen Menge 20-procentiger alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung bei 130–140° in fünf Stunden glatt um. Das Reactions-

¹⁾ Diese Berichte 27, 1317.

²⁾ Diese Berichte 15, 62.

³⁾ Diese Berichte 16, 735.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 609.

product wird nach Verdunsten des Alkohols mit wenig Wasser aufgenommen und mit Essigsäure angesäuert. Dabei entweicht Schwefelwasserstoff und das Mercaptan scheidet sich in gelben Krystallen ab, die in kaltem Wasser schwer, in heissem, sowie in Alkohol, Aceton und Benzol leicht, in Aether schwer, in Ligroin kaum löslich sind. Aus wenig Benzol umkrystallisirt, erhält man die Verbindung in intensiv gelben, bei 125° schmelzenden Prismen.

C_5H_5NS . Ber. C 54.1, H 4.5, N 12.6, S 28.8.

Gef. » 54.3, » 4.9, » 12.7, » 28.4.

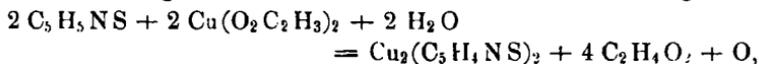
Die angeführten Lösungen der Verbindung sind tief gelb gefärbt.

Ebenso löst sich die Verbindung in verdünnten Mineralsäuren leicht mit gelber Farbe auf. Dagegen ist die Lösung in concentrirten Säuren, sowie in den selbst verdünntesten Alkalien farblos. Zieht man noch in Betracht, dass alle Derivate, welche sich sicher von der Mercaptanformel ableiten, z. B. die Sulfide und das Bisulfid, farblos sind, dass ferner das alsbald zu beschreibende α -Pyrimidylmethylsulfid den intensiven Geruch der Pyridinbasen und Sulfide besitzt, während das Mercaptan fast geruchlos ist, so wird die Annahme unabweisbar, dass der gelben Verbindung in festem Zustande und in ihren gefärbten Lösungen die Formel des Thiopyridons zukommt, dass dagegen in den alkalischen Lösungen die farblosen Salze des Pyridylmercaptans enthalten sind. In den stark sauren Lösungen wären dann ebenfalls unbeständige Salze des Mercaptans anzunehmen.

Das α -Pyridylmercaptan giebt mit den Lösungen der meisten Schwermetallsalze mehr oder weniger gefärbte Niederschläge, die aber vielfach nicht constant sind. Dies gilt für den rothbraunen Niederschlag, der durch Platinchlorid erzeugt wird, ebenso wie für die weissen Niederschläge, die Quecksilberchlorid und Silbernitrat hervorrufen. Diese Fällungen enthalten wechselnde Mengen von Chlorwasserstoff bezw. Salpetersäure. Quecksilberoxydulnitrat liefert einen grauen, Quecksilberoxydnitrat einen weissen, Bleiacetat einen grünlichgelben, Kupfersulfat einen gelben Niederschlag, welche nicht näher untersucht wurden. Dagegen wurde das rothgelbe Salz analysirt, welches auf Zusatz von Kupferacetatlösung zur essigsäuren Lösung des Mercaptans ausfällt. Dasselbe erwies sich als ein normal zusammengesetztes Kupferoxydulsalz.

$Cu_2(C_5H_4NS)_2$. Ber. Cu 36.5. Gef. Cu 36.5, 36.5.

Die Bildung dieses Salzes kann nur nach der Gleichung:



erfolgen, wobei der frei werdende Sauerstoff zur Oxydation eines Theiles des Mercaptans verbraucht wird. In der That liess sich im Filtrat vom Kupfersalze die weiter unten beschriebene α -Pyridinsulfo-

säure und auch Schwefelsäure nachweisen. Diese Reaction ist nicht ohne Analogie. Klason¹⁾ fand, dass Aethylmercaptan aus Kupferoxydsalzen gleichfalls Kupferoxydulmercaptid fällt.

α -Methylpyridylsulfid, $C_5H_4N.S.CH_3$.

Versetzt man die Lösung des α -Pyridylmercaptans in absolutem Alkohol mit der äquimolekularen Menge Jodmethyl, so scheidet sich alsbald das Jodhydrat des Methylpyridylsulfids in weissen, bei 155–157° schmelzenden Krystallen aus.

$C_6H_7NS.HJ$. Ber. J 50.2. Gef. J 50.3.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Aus der Lösung scheidet Alkali ein farbloses Oel ab, welches nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat bei 197° constant siedet. Es ist schwerer als Wasser und besitzt einen eigenartigen Geruch.

C_6H_7NS . Ber. C 57.6, H 5.6, N 11.2.

Gef. » 57.8, » 5.5, » 11.2.

Die salzsaure Lösung der Base hinterlässt das Chlorid in weissen Krystallen. Aus der concentrirten wässrigen Lösung derselben fällt Platinchloridlösung ein gelbes, krystallinisches Doppelsalz, welches auch in kaltem Wasser ziemlich löslich ist. Nach dem Trocknen im Exsiccator schmilzt es bei 185–187°.

$(C_6H_7NS)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.5. Gef. Pt 29.5.

Das Pikrat fällt in gelben Kryställchen aus und schmilzt bei 155°. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem mässig löslich.

$C_6H_7NS.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 15.8. Gef. N 15.9.

Um die Constitution des Methylpyridylsulfids zu beweisen, wurde dasselbe zum

α -Methylpyridylsulfon, $C_5H_4N.SO_2.CH_3$,

oxydirt. Zu dem Zwecke wurden 0.4 g der Base in sehr verdünnter Essigsäure gelöst und die berechnete Menge (0.7 g) Kaliumpermanganat in wässriger Lösung hinzugefügt. Die Rothfärbung verschwindet sofort und bleibt bestehen, sobald die berechnete Menge des Permanganats eingetragen ist. Durch einen Tropfen Alkohol wird die Lösung dann entfärbt. Man erhitzt, bis sich der Braunstein abgesetzt hat, filtrirt dann ab und wäscht mit heissem Wasser aus. Das Filtrat wird stark eingedampft und durch starke Natronlauge das ölige Sulfon abgeschieden. Es wird im Scheidetrichter mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet und dann abgedunstet. Es hinterbleibt ein farbloses, dickflüssiges Oel von unangenehmem Geruch, das nicht ganz unzersetzt gegen 325° siedet.

$C_8H_7NSO_2$. Ber. C 45.9, H 4.5, N 8.9.

Gef. » 46.1, » 4.6, » 8.8.

¹⁾ Diese Berichte 20, 3412.

Das Sulfon ist in Wasser leicht löslich. Es besitzt kaum basische Eigenschaften. Es verbindet sich weder mit Salzsäure, noch liefert es ein Pikrat, Chloroplatinat, Chloroaurat. Wohl aber giebt es mit Quecksilberchlorid ein Additionsproduct von der Formel $(C_6H_7NSO_2)_2.HgCl_2$, das sich beim Vermischen der concentrirten wässrigen Lösungen der Componenten in weissen Krystallen abscheidet. Das Salz ist ziemlich löslich in Wasser und schmilzt bei 125° .

$(C_6H_7NSO_2)_2.HgCl_2$. Ber. Hg 34.2, N 4.8.

Gef. » 34.4, » 4.8.

α -Pyridylthioglykolsäure, $C_5H_4N.S.CH_2.CO_2H$.

Wenn gleiche Mengen von α -Pyridylmercaptan und Chloressigsäure vermischt und, mit Chloroform übergossen, erwärmt werden, so tritt klare Lösung ein, und beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat der Pyridylthioglykolsäure in gelblichen Krystallen aus. Diese färben sich beim Erhitzen dunkelgrün, geben Salzsäure ab und schmelzen bei $166-167^{\circ}$.

$C_7H_7NSO_2.HCl$. Ber. Cl 17.3. 'Gef. Cl 17.5.

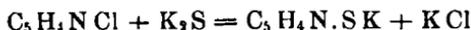
Die Säure selbst erhält man bequemer, wenn man das Mercaptan und Chloressigsäure in berechneten Mengen mit Wasser erwärmt und die entstandene Lösung nach dem Erkalten mit der zur Bindung der gebildeten Salzsäure nöthigen Menge Alkali versetzt. Die Säure scheidet sich dann langsam in gelblichen Krystallen ab, die in heissem Wasser löslich sind und bei 127° schmelzen.

$C_7H_7NSO_2$. Ber. C 49.7, H 4.1, N 8.3.

Gef. » 49.4, » 4.2, » 8.3.

Bei der Oxydation der Pyridylthioglykolsäure mit Kaliumpermanaganat scheint zunächst die Pyridylsulfonessigsäure zu entstehen, die sich aber nicht isoliren liess. Beim Abdampfen sowohl der neutralen, wie der essigsauren Lösung trat Kohlensäureentwicklung ein, und es resultirte das oben beschriebene α -Methylpyridylsulfon.

Ein Versuch, das α -Pyridylsulfid durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf α -Chlorpyridin (1 Mol. auf 2 Mol.) darzustellen, hatte keinen Erfolg. Die Reaction verlief vielmehr so, dass sich beim Erhitzen der alkoholischen Lösung auf $130-140^{\circ}$ nach der Gleichung



lediglich das Kaliumsalz des α -Pyridylmercaptans bildete. Der Ueberschuss des Chlorpyridins wurde unverändert zurückgewonnen.

α -Pyridyldisulfid, $C_5H_4N.S.S.C_5H_4N$.

Diese Verbindung fällt anfangs ölig aus, wenn man das Mercaptan in der äquivalenten Menge Alkali löst und die berechnete Menge Jod in Jodkaliumlösung zugiebt. Beim Reiben erstarrt sie zu weissen

Krystallen, die in Wasser kaum, in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Ligroin aber schwer löslich sind und aus heissem Ligroin in langen, weissen, bei 57—58° schmelzenden Nadeln anschliessen.

$C_{10}H_8N_2S_2$. Ber. C 54.5, H 3.6, N 12.7.

Gef. » 54.6, » 3.8, » 12.5.

Das Disulfid ist eine sehr schwache Base. Die salzsaure Lösung scheidet schon beim Verdünnen mit Wasser die Base wieder ab. Das Platindoppelsalz, sowie das Pikrat zeigen durch ihre Zusammensetzung, dass die Verbindung, trotzdem sie zwei Pyridinringe enthält, einsäurig ist. Ersteres Salz fällt als hellrothgelber, in Wasser und Alkohol schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag aus. Es schmilzt bei 150°.

$(C_{10}H_8N_2S_2)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.8. Gef. Pt 22.7.

Das Pikrat wird beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten als gelber, krystallinischer, bei 119° schmelzender Niederschlag erhalten.

$C_{10}H_8N_2S_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 15.6. Gef. N 15.7.

α -Pyridinsulfosäure, $C_5H_4N \cdot SO_3H$.

α -Pyridylmercaptan wird beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade unter lebhafter Reaction zur Pyridinsulfosäure oxydirt, welche beim Abdampfen der Lösung in weissen Krystallen zurückbleibt. Dieselben sind in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich und scheiden sich aus siedendem Alkohol in schönen Nadeln ab, die bei 239—240° schmelzen.

$C_5H_5NSO_3$. Ber. C 37.8, H 3.1, S 20.1.

Gef. » 37.9, » 3.3, » 20.2.

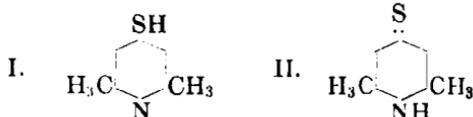
Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich und wird auf Zusatz des Letzteren zur concentrirten, wässrigen Lösung in weissen Kryställchen gefällt.

$(C_5H_4NSO_3)_2Ba$. Ber. Ba 30.2. Gef. Ba 30.1.

Das Silbersalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig löslich und krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in hellgelben, kugeligen Aggregaten, die bei 290° unter Zersetzung schmelzen.

$C_5H_4NSO_3Ag$. Ber. Ag 40.6. Gef. Ag 40.7.

$\alpha\alpha'$ -Lutidylmercaptan (γ -Thio- $\alpha\alpha'$ -lutidon).



γ -Chlor- $\alpha\alpha'$ -lutidin setzt sich schon bei 100° mit 20-procentiger, alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung glatt um. Nach fünfständigem

Erhitzen wird das Reactionsproduct so weiter verarbeitet, wie es oben für das α -Pyridylmercaptan angegeben ist. Man erhält so das Lutidylmercaptan in bräunlich-gelben, weit weniger intensiv gefärbten Krystallen, die aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt, ihre Farbe nicht erheblich ändern. Sie schmelzen bei 224° , sind in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer, in heissem Alkohol mässig, in Aether kaum löslich und lösen sich in Wasser mit gelber Farbe, in Säuren und Alkalien aber farblos.

C_7H_9NS . Ber. C 60.4, H 6.5, N 10.1, S 23.0.

Gef. » 60.5, » 6.4, » 10.2, » 23.3.

Im Gegensatz zum α -Pyridylmercaptan bildet das Lutidylmercaptan mit Säuren beständige Salze. Das Chlorhydrat bleibt beim Abdampfen der salzsauren Lösung in weissen Krystallen zurück, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aceton schwer löslich sind und gegen 258° schmelzen.

$C_7H_9NS.HCl$. Ber. Cl 20.2. Gef. Cl 20.0.

Das Pikrat krystallisirt beim Vermischen der heissen, alkoholischen Lösungen der Componenten in langen, gelben Nadeln aus, die in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind und bei 179° schmelzen.

$C_7H_9NS.C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 15.2. Gef. N 15.3.

Die Fällungen, welche das Lutidylmercaptan mit den Salzen der Schwermetalle liefert, stellen zumeist ebensowenig, wie diejenigen des α -Pyridylmercaptans, eigentliche Mercaptide dar.

Die nähere Untersuchung wurde auf die Verbindung beschränkt, welche beim Vermischen von Sublimatlösung mit der heissen, wässrigen Lösung des Mercaptans in weissen Kryställchen ausfällt. Sie ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und zerfällt gegen 230° in Quecksilbersulfid und ölige Producte.

Das Salz ist ein Additionsproduct aus je einem Molekül der Componenten.

$C_7H_9NS.HgCl_2$. Ber. Hg 48.9, Cl 17.3.

Gef. » 49.1, » 16.8.

α' -Lutidyl- γ -methylsulfid, $C_7H_8N.S.CH_3$.

Das Jodhydrat dieses Sulfids entsteht, wenn man das Mercaptan in Alkohol suspendirt und nach Zufügen der berechneten Menge Jodmethyl gut durchschüttelt. Dabei erhitzt sich die Masse, die gelben Nadeln verschwinden und an ihre Stelle treten weisse Krystalle. Diese lassen sich aus siedendem Alkohol umkrystallisiren und schmelzen unter Bräunung bei $224-225^{\circ}$. Das Salz ist in Chloroform, heissem Wasser und Alkohol leicht, in letzteren Lösungsmitteln in der Kälte schwer, in Aether kaum löslich.

$C_8H_{11}NS.HJ$. Ber. J 45.1. Gef. J 44.7.

Wird das Salz mit Alkali versetzt, so scheidet sich die Base als gelbliches Oel ab. Dieses stellt ein Hydrat des Lutidylmethylsulfids dar, welches erst über Stangenkali bei 100° sein Hydratwasser abgibt und dann beim Erkalten erstarrt.

Die trockne Base siedet constant bei 233° und geht als farbloses Oel über, das zu Krystallen erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 51°. Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich und riecht basisch. Sie zerfließt an der Luft sehr schnell wieder unter Wasseraufnahme. Bei einem Versuche nahmen 0.2350 g der festen Base im Laufe von vier Tagen 0.0791 g Wasser aus der Luft auf, also 34.1 pCt. ihres Gewichtes.

Für die Aufnahme von drei Molekülen Wasser würde sich eine Gewichtszunahme von 35.3 pCt. berechnen.

Berücksichtigt man, dass die Base ein wenig flüchtig ist und dass nach längerem Stehen eine ganz langsame Gewichtsabnahme erfolgte, so dürfte das Hydrat nach der Formel $C_8H_{11}NS + 3H_2O$ zusammengesetzt sein. Die wasserfreie Base ergab bei der Analyse:

$C_8H_{11}NS$. Ber. C 62.8, H 7.2, N 9.2.

Gef. » 62.6, » 7.0, » 9.3.

Die salzsaure Lösung der Base giebt auf Zusatz von Kaliumbichromat einen schwer löslichen Niederschlag des Bichromats in rothbraunen Kryställchen, die bei 160° unter Zersetzung schmelzen.

$(C_8H_{11}NS)_2H_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 19.9. Gef. Cr 20.3.

Das Chloroplatinat fällt in gelben, bei 245° unter Zersetzung schmelzenden Kryställchen aus.

$(C_8H_{11}NS)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.4. Gef. Pt 27.5.

Das Pikrat scheidet sich in schwer löslichen, citronengelben Nadeln ab, die bei 169° schmelzen.

$C_8H_{11}NS.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 14.6. Gef. N 14.8.

$\alpha\alpha'$ -Lutidyl- γ -methylsulfon, $C_7H_9N.SO_2.CH_3$.

Die Oxydation des Lutidylmethylsulfids erfolgt ganz analog derjenigen des Pyridylmethylsulfids.

Aus dem Filtrat vom Mangandioxydniederschlage scheidet sich nach dem Einengen das Sulfon in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln aus, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

$C_8H_{11}NSO_2$. Ber. C 51.9, H 6.0, S 17.3.

Gef. » 52.0, » 5.9, » 17.5.

Durch seine ausgesprochen basischen Eigenschaften ist dieses Sulfon von dem oben beschriebenen charakteristisch unterschieden. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag des Platindoppelsalzes. Es ist in

Wasser und Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 226° unter Zersetzung.



Das Bichromat ist in Wasser leicht löslich. Man erhält es, wenn man die Base in wenig Essig-säure löst, die berechnete Menge Chromsäure hinzufügt und die Lösung mit Aceton versetzt. Das Salz scheidet sich zuerst ölig aus, erstarrt aber beim Reiben zu gelben Krystallen, welche nach dem Waschen mit Aceton und Aether rein sind und bei 119° unter Zersetzung schmelzen.

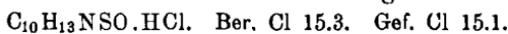


Das Pikrat fällt in gelben Kryställchen aus, die bei 221° unter Zersetzung schmelzen.



Lutidylacetyl-sulfid, $C_7H_8N.S.CH_2.CO.CH_3$.

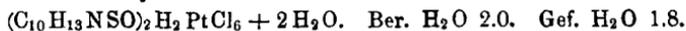
Aequimolekulare Mengen des Lutidylmercaptans und Chloracetons werden in alkoholischer Lösung erwärmt. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich weisse Krystalle des Chlorhydrats der in der Ueberschrift genannten Verbindung ab. Das Salz ist in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 225° unter Zersetzung.



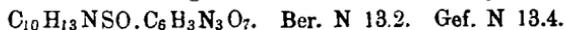
Die Base wird aus der wässrigen Lösung des Salzes durch Sodalösung als leicht erstarrendes Oel gefällt. Die Krystallmasse ist in Wasser kaum, in Aether und kaltem Ligroin wenig, in heissem Ligroin, sowie in Alkohol und Benzol leicht löslich. Aus siedendem Ligroin krystallisirt die Verbindung in glänzenden, weissen, bei $83-84^{\circ}$ schmelzenden Nadeln.



Das Platindoppelsalz fällt in orangeröthen, wasserhaltigen Kryställchen aus, welche beim Entwässern bei 100° zu einer purpurrothen Flüssigkeit schmelzen, welche dann zu bei $126-127^{\circ}$ schmelzenden Krystallen erstarrt.



Das Pikrat fällt in gelben Nadeln vom Schmp. $181-182^{\circ}$ aus.



Das Oxim des Lutidylacetyl-sulfids wird erhalten, wenn die alkoholische Lösung des Ketons mit der berechneten Menge Hydroxylamin erwärmt wird. Das Oxim wird aus der Lösung durch Zusatz von Wasser gefällt, scheidet sich anfangs ölig ab, erstarrt aber bald. Aus siedendem Wasser erhält man es in

weissen Krystallen, die sich in kaltem Wasser und in Benzol schwer, in Alkohol leicht lösen und bei 122–123° schmelzen.

$C_{10}H_{14}N_2SO$ Ber. N 13.3. Gef. N 13.5.

$\alpha\alpha'$ -Lutidyl- γ -sulfid, $C_7H_8N.S.C_7H_8N$.

Während sich, wie oben gezeigt wurde, das Pyridylsulfid bei einer Temperatur von 130–140° noch nicht bildet, setzt sich das Kaliumsalz des Lutidylmercaptans schon bei fünfständigem Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit Chlorlutidin auf 100° zum Lutidylsulfid um. Selbstverständlich kann man auch direct aus Chlorlutidin und Kaliumsulfid das Lutidylsulfid gewinnen. In beiden Fällen wird die alkoholische Lösung abgedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, welches das Lutidylsulfid ungelöst lässt. Es bleibt in weissen Krystallen zurück, die in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Ligroin aber schwer löslich sind. Aus heissem Ligroin umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 82–83°.

$C_{14}H_{16}N_2S$. Ber. C 68.8, H 6.5, N 11.7.

Gef. » 69.1, » 6.6, » 11.8.

Das Lutidylsulfid ist eine zweisäurige Base. Das Platindoppelsalz fällt in orangefarbenen, bei 268° schmelzenden Nadelchen aus.

$C_{14}H_{16}N_2S.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.6. Gef. Pt 29.8.

Das Bichromat fällt in purpurrothen Krystallen aus, die sich bei 180° explosionsartig unter Feuererscheinung zersetzen. Das Pikrat fällt in schwefelgelben Krystallen aus, die bei 206–207° schmelzen.

$C_{14}H_{16}N_2S.2C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 16.0. Gef. N 16.2

Di- $\alpha\alpha'$ -lutidyl- γ -sulfon, $C_7H_8N.SO_2.C_7H_8N$.

Die Oxydation des Lutidylsulfids zum Sulfon wurde analog den oben beschriebenen Sulfonbildungen bewirkt. Nur muss in diesem Falle der Braunsteinniederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht werden, um das Sulfon völlig auszuziehen.

Die vereinigten Filtrate werden stark eingengt und dann erkalten gelassen. Das Dilutidylsulfon krystallisirt in langen, weissen Nadeln aus, die in heissem Wasser ziemlich, in kaltem schwer, in den meisten übrigen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 114° schmelzen.

$C_{14}H_{16}N_2SO_2$. Ber. C 60.9, H 5.8.

Gef. » 61.2. » 6.1.

Dieses Sulfon ist gleichfalls eine zweisäurige Base. Das Nitrat hinterbleibt beim Abdampfen der salpetersauren Lösung in weissen Krystallen, die in Wasser leicht, in kaltem Alkohol mässig,

in Aceton schwer löslich sind und aus heissem Alkohol umkrystallisiert werden können. Das Salz schmilzt gegen 175° unter heftiger Zersetzung.



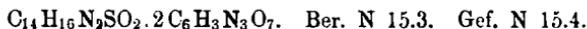
Das Platindoppelsalz fällt in orangefarbenen, bei 262° unter Zersetzung schmelzenden Kryställchen aus.



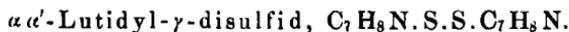
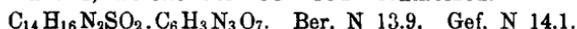
Das Bichromat fällt in orangefarbenen Kryställchen aus, die bei 185° unter stürmischer Zersetzung schmelzen.



Das Pikrat erhält man, wenn man die essigsäure Lösung des Sulfons in überschüssige, wässrige Pikrinsäurelösung eingiesst (nicht umgekehrt!) in gelben, bei 185° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen.



Giesst man die Pikrinsäurelösung in die Lösung des Sulfons ein, so erhält man ein an Pikrinsäure ärmeres Salz. Das Monopikrat erhält man rein, wenn man alkoholische Lösungen der Componenten, selbst bei Ueberschuss an Pikrinsäure, vermischt. Dann krystallisiren gelbe Nadeln aus, welche bei $193\text{--}194^{\circ}$ schmelzen.



Durch sein Verhalten gegen Oxydationsmittel ist das Lutidylmercaptan wiederum wesentlich vom α -Pyridylmercaptan unterschieden. Das mildeste Oxydationsmittel, Jod, führt hier wie dort zum Disulfid; dasselbe scheidet sich in weissen Krystallen ab, wenn die Lösung des Kaliumlutidylmercaptans mit der berechneten Menge Jod in Jodkaliumlösung versetzt wird. Die Verbindung ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, kaum in Wasser, mässig in Ligroin. Aus Letzterem umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 57° .



Auch bei dem Disulfid treten die stark basischen Eigenschaften gegenüber der α -Pyridylverbindung deutlich hervor. Ist das α -Pyridyldisulfid eine schwache, einsäurige Base, deren Chlorhydrat schon durch Wasser zerlegt wird, so ist das Lutidyldisulfid eine starke, zweisäurige Base. Das Platindoppelsalz fällt in gelben Kryställchen aus, die sich, ohne zu schmelzen, bei hoher Temperatur zersetzen.



Das Bichromat fällt in rothgelben Krystallen aus, die sich bei ca. 250° , ohne zu schmelzen, zersetzen.



Das Pikrat scheidet sich in citronengelben, bei 184° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen ab.

$C_{14}H_{16}N_2S_2 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 15.3. Gef. N 15.4.

Das Lutidyldisulfid entsteht auch, wenn das Lutidylmercaptan mit Salpetersäure oxydirt wird, als Hauptproduct, neben geringen Mengen der Sulfosäure. Auch die Oxydation des Mercaptans durch Kaliumpermanganat bleibt zum Theil beim Disulfid stehen, welches endlich auch ganz glatt bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd in neutraler Lösung auf das Mercaptan entsteht.

So beständig das Disulfid demnach den Oxydationsmitteln gegenüber ist, so leicht wird es von den mildesten Reductionsmitteln angegriffen. Schon beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Disulfids wird dieses zum Mercaptan reducirt, während der Schwefelwasserstoff in Schwefel übergeht.

Während die Oxydation des Mercaptans durch Wasserstoffsperoxyd in neutraler Lösung beim Disulfid stehen bleibt, führt sie in alkalischer Lösung glatt zur

$\alpha\alpha'$ -Lutidyl- γ -sulfosäure, $C_7H_8N \cdot SO_3H$.

Man löst das Mercaptan in der äquimolekularen Menge verdünnter Kalilauge und fügt portionsweise etwas mehr als die berechnete Menge Wasserstoffsperoxyd hinzu. Das Anfangs gefällte Disulfid löst sich bei weiterem Zusatz des Wasserstoffsperoxyds wieder auf. Nach beendeter Oxydation wird die zur Bindung des Kalis nöthige Menge Schwefelsäure hinzugefügt und die Lösung stark eingedampft. Man versetzt sie sodann mit Alkohol, wodurch fast alles Kaliumsulfat gefällt wird. Die Lösung hinterlässt beim Abdampfen die Lutidylsulfosäure, die in Wasser leicht, in kaltem Alkohol und Aceton schwer, in heissem und in verdünntem Alkohol leichter löslich ist. Aus heissem Alkohol lässt sie sich umkrystallisiren. Sie bildet weisse Krystalle, die beim Erhitzen bis auf 300° weder schmelzen noch sich zersetzen.

$C_7H_9NSO_3$. Ber. S 17.1. Gef. S 17.3.

Dass diese Sulfosäure auch bei der Oxydation des Mercaptans mit Salpetersäure in geringer, mit Kaliumpermanganat in beträchtlicher Menge gebildet wird, ist schon erwähnt worden.

Das Baryumsalz der Lutidylsulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich und wird aus der concentrirten Lösung durch Alkohol in weissen Kryställchen gefällt.

$(C_7H_8NSO_3)_2Ba$. Ber. Ba 27.2. Gef. Ba 27.5.

Das Silbersalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig, in Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln.

$C_7H_8NSO_3Ag$. Ber. Ag 36.6. Gef. Ag 36.8.