

555. A. Gutbier: Ueber Thio-*N*-methyl-Pyridon und -Chinolon.

(Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

[Eingegangen am 27. November.]

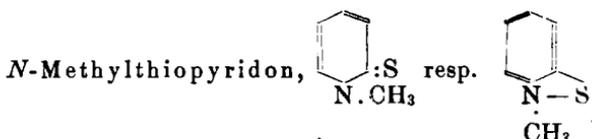
Bekanntlich reagiren die *N*-Alkyl-Pyridone resp. -Chinolone weder in saurer noch alkalischer oder neutraler Lösung mit Hydroxylamin und verhalten sich auch anderen Ketonreagentien gegenüber indifferent. Dies ist wohl die Veranlassung gewesen, dass einige Forscher die *N*-Alkyl-Pyridone und -Chinolone nicht als Ketoverbindungen auffassen, sondern annehmen, dass in diesen Verbindungen der Sauerstoff als Brückensauerstoff vorhanden sei, sodass diese Substanzen als Anhydride quaternärer Ammoniumverbindungen anzusehen seien. Das wichtigste Argument gegen diese letztere Anschauung, welches mit vollem Recht von H. Decker (Journ. für prakt. Chem. Bd. 62, 266) hervorgehoben wurde, ist die Thatsache, dass diese Alkyl-Pyridone und -Chinolone unzersetzt flüchtig sind. Hiergegen lässt sich nun geltend machen, dass diese *N*-Alkylpyridone auch bei Annahme des Brückensauerstoffs keine den gewöhnlichen Ammoniumverbindungen direct vergleichbare Substanzen sind, da der Stickstoff sich im Ringe befindet.

Es dürfte daher keineswegs überflüssig sein, die Frage nach der Constitution der *N*-Alkylpyridone noch näher experimentell zu prüfen.

Da es nun mehrfach beobachtet wurde, dass Substanzen, welche Ketonsauerstoff enthalten und nicht mit Hydroxylamin reagiren, diese Reactionsfähigkeit dann erlangen, wenn man den Sauerstoff durch Schwefel ersetzt¹⁾, so habe ich auf Veranlassung von Prof. O. Fischer die Thioderivate des *N*-Methyl- α -Pyridons und -Chinolons dargestellt, um ihr Verhalten gegen Hydroxylamin zu studiren.

Es sei nun gleich hier bemerkt, dass weder *N*-Methylthiopyridon noch *N*-Methylthiochinolon mit Hydroxylamin in Reaction gebracht werden konnte. Ob man die Reaction in neutraler oder alkalischer Lösung vornahm, immer wurden die unveränderten Ausgangsmaterialien wiedergewonnen.

¹⁾ So fand F. Tiemann, dass Thiocumarin leicht in Cumaroxim übergeht, während Cumarin mit Hydroxylamin nicht reagirt (diese Berichte 19, 1662). Ebenso wurde im hiesigen Laboratorium von W. Dilthey (s. dessen Dissertation, Erlangen 1900) gefunden, dass Thiorosindon (diese Berichte 23, 1492) mit Hydroxylamin leicht in das von F. Kehrman beschriebene Rosindonoxim (diese Berichte 31, 2434) übergeht, wenn man in alkalischer Lösung arbeitet, während Rosindon auf Hydroxylamin nicht einwirkt.



1 Theil *N*-Methylpyridon wurde mit 1 Theil feingepulvertem Phosphorpentasulfid im Oelbade am aufsteigenden Kühler 4–5 Stdn. auf 130° erhitzt. Man erhält so eine braune, beim Abkühlen glasig erstarrende Masse. Man erwärmte nun mit sehr verdünnter Natronlauge, bis fast Alles in Lösung gegangen war, liess erkalten und zog mit Aether aus. Der ätherische Auszug wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet. Derselbe hinterliess nach dem Abdunsten eine gelbliche Krystallmasse, die aus heissem Wasser, in welchem die Substanz leicht löslich ist, in gelblich-weissen Blättchen vom Schmp. 89–90° erhalten wurde. Der Körper destillirt unzersetzt; er ist schwach basisch und löst sich in concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure farblos auf. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen sind schwach gelb gefärbt. Die salzsaure Lösung giebt mit Sublimatlösung einen weissen, käsigen, mit Platinchlorid einen rothgelben, mit Goldchlorid einen hellgelben Niederschlag.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{NS}$. Ber. C 58.15, H 5.6, N 11.1, S 26.1.

Gef. » 58.60, » 5.6, » 11.2, » 25.6.

N-Methylthiochinolon. Dasselbe wurde genau so wie die Pyridonverbindung gewonnen. Die ätherische Lösung ist in diesem Falle schön gelb und hinterlässt eine gelbe Krystallmasse. Dieselbe blieb auch beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Thierkohle intensiv gelb. Sie wurde so in zolllangen, spitzen, grünlich-gelben Nadeln oder Prismen vom Schmp. 118° gewonnen. Der Körper löst sich in Alkohol, Aether, Holzgeist und Benzol mit gelber, in stark concentrirtem Zustand mit braungelber Farbe; er ist geruchlos. In heissem Wasser ist er nur wenig löslich, daher aus der concentrirten Lösung in absolutem Alkohol durch Wasser grösstentheils wieder fällbar.

Das *N*-Methylthiochinolon ist schwach basisch. Es löst sich in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure farblos, durch Wasser scheidet sich daraus die gelbe Base grösstentheils wieder ab.

Die salzsaure Lösung giebt mit Quecksilberchlorid eine schwer lösliche, flockige Fällung, mit Platinchlorid einen rothen Niederschlag. Beim Erhitzen schmilzt der Körper und verflüchtigt sich oberhalb 370° unzersetzt. Zur Analyse wurde die Substanz 2 Stdn. bei 90° getrocknet.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NS}$. Ber. C 69.06, H 5.40, N 8.0, S 18.03.

Gef. » 68.60, » 5.14, » 8.0, » 18.30.