

Pikrat des γ -Propyl-pyridins. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des γ -Propyl-pyridins etwas mehr als 1 Mol. Pikrinsäure, die gleichfalls in Alkohol gelöst ist, so fällt ein seidenglänzendes Pikrat in feinen, kleinen Nadeln aus. Sie werden mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und dann aus viel Alkohol umkrystallisiert. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen schmelzen sie scharf bei 153° (korr.).

0.1251 g Sbst: 17.5 ccm N (18° , 735 mm).

$C_8H_{11}N$, $HO C_6 H_2(NO_2)_3$. Ber. N 16.00. Gef. N 15.70.

158. Ernst Koenigs und Georg Kinne: Über γ -Pyridylmercaptan und γ -Pyridin-sulfonsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. Februar 1921.)

Das γ -Mercapto- α, α' -dimethyl-pyridin ist bereits vor längerer Zeit¹⁾ dargestellt worden. Marckwald, Klemm und Trabert haben es aus dem γ -Chlor-lutidin erhalten und es durch Oxydation in die Sulfonsäure übergeführt, während die entsprechenden Derivate des Pyridins selbst bisher nicht bekannt waren. Der eine von uns hat nun gemeinsam mit Hrn. W. Jaeschke²⁾ in dem γ -Chlor-dipicolinsäure-ester ein Pyridin-Derivat mit leicht beweglichem Chloratom in γ -Stellung aufgefunden, und uns schien zum Aufbau der oben genannten Verbindungen des Pyridins die dem Ester entsprechende Säure, die bereits von Sedgwick und Collie³⁾ aus der Dehydracetsäure in ziemlich beschwerlicher Weise gewonnene γ -Chlor-dipicolinsäure besonders geeignet. Zu ihrer Darstellung wurde die Chelidamsäure in der beim Ester angegebenen³⁾ Weise chloriert und dann das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen; hierbei schied sich die Hauptmenge der Säure ab, ein weiterer Teil konnte noch durch Abdampfen der Mutterlaugen und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser gewonnen werden. Die Ausbeute war annähernd theoretisch. Diese Säure setzte sich zwar leicht und glatt mit Kaliumsulphydrat zur Mercapto-dipicolinsäure um, doch die neue Säure war nicht leicht zu isolieren und sie gab bei der Destillation eine schlechte Ausbeute an γ -Pyridylmercaptan. Wir griffen deshalb auf das γ -Chlor-pyridin zurück und unterwarfen es derselben Reaktion. Es reagierte zwar

¹⁾ M. Guthzeit und W. Epstein, B. 20, 2113 [1887]; W. Marckwald, W. Klemm und H. Trabert, B. 33, 1556 [1900].

²⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung.

³⁾ Sedgwick und Collie, Soc. 67, 401.

schwerer als die Dicarbonsäure, doch ließ es sich durch 6-stündiges Erhitzen mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat auf 140° glatt in das gesuchte Mercaptan überführen. Dies zeigte die zu erwartenden Eigenschaften, ließ sich durch milde Oxydation in das Disulfid, durch energischere in die Sulfonsäure verwandeln. Ein salzsaures Salz gab das γ -Pyridylmercaptan nicht, doch konnten wir mit ihm im Gegensatz zu den Thiokörpern von Marckwald und seinen Schülern, gut krystallisierte Salze mit Gold- und Platinchlorwasserstoffsäure erhalten; in diesen ist auch noch das am Schwefel haltende Wasserstoff-Atom durch Metall ersetzt.



5 g γ -Chlor-dipicolinsäure-ester werden in 20 ccm Alkohol gelöst und 10.5 g 33-proz. wäßriger Kaliumhydrosulfid-Lösung zugegeben; dieses Gemisch wird 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei geht der Chlor-dipicolinsäure-ester, der sich auf Zusatz der Kaliumhydrosulfid-Lösung teilweise abscheidet, wieder in Lösung, dann färbt sich die Flüssigkeit gelblich-braun und scheidet nach einiger Zeit einen schmutziggrünen Niederschlag ab. Dieser wird nach dem Erkalten abgesaugt und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 0.8 g.

0.1271 g Sbst.: 0.2412 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.1176 g Sbst.: 5.7 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1426 g Sbst.: 0.1286 g BaSO₄.

C₁₁H₁₂O₄NS. Ber. C 51.72, H 5.13, N 5.49, S 12.57.

Gef. » 51.76, » 5.14, » 5.54, » 12.39.

Der γ -Mercapto-dipicolinsäure-ester krystallisiert in feinen, seiden-glänzenden Nadeln, die bei 176° (korr.) schmelzen. Er löst sich nur in siedendem Alkohol, in den andern üblichen organischen Lösungsmitteln ist er äußerst schwer löslich.

Trotz mannigfacher Änderung der Versuchsbedingungen gelang es nicht, eine bessere Ausbeute zu erzielen. Die Hauptmenge des gebildeten Esters wird nämlich verseift.

γ -Mercapto-dipicolinsäure.

Das Filtrat vom γ -Mercapto-dipicolinsäureester wird bis auf wenige ccm eingedampft und mit absolutem Alkohol versetzt. Es fällt in reichlichen Mengen ein gallertartiger Niederschlag, der anscheinend das Kaliumsalz der γ -Mercapto-dipicolinsäure darstellt, aber nicht analysenrein erhalten werden konnte. Auf Zusatz von

Salzsäure fällt zwar aus der wäßrigen Lösung ein voluminöser Niederschlag, doch läßt sich das Salz auch bei Anwendung von konz. Salzsäure nicht vollständig zersetzen, und die Trennung von Säure und Kaliumsalz erwies sich als äußerst schwierig. Deshalb wurde das Kaliumsalz in das Bleisalz übergeführt. Das Kaliumsalz wird in Wasser gelöst und dann eine wäßrige Bleinitrat-Lösung zugefügt, worauf das Bleisalz in gelben Krystallen in sehr guter Ausbeute ausfällt.

Zur völligen Reinigung wurde es wiederholt mit Wasser und Alkohol ausgekocht und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.2437 g Sbst.: 0.1463 g CO₂, 0.0113 g H₂O. — 0.2781 g Sbst.: 6.3 ccm N (19°, 763 mm). — 0.1089 g Sbst.: 0.0978 g PbSO₄.

(C₇H₂O₄NS)₂Pb₂. Ber. C 16.58, H 0.39, N 2.76, Pb 61.30.

Gef. » 16.38, » 0.52, » 2.62, » 61.35.

3 g Bleisalz werden äußerst fein gepulvert und in 3 l siedendem Wasser suspendiert. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wird Bleisulfid gebildet, das aber zum großen Teil kolloidal in Lösung bleibt. Deshalb wird mit Tierkohle gekocht, filtriert, abermals Schwefelwasserstoff eingeleitet und wiederum filtriert. Die klare Lösung wird auf dem Wasserbad eingeeengt, wobei sich die γ -Mercapto-dipicolinsäure in feinen farblosen Nadeln abscheidet. Die Ausbeute beträgt 0.7 g. Zur völligen Reinigung wurde sie aus Wasser umkrystallisiert.

0.1787 g Sbst.: 0.2761 g CO₂, 0.0418 g H₂O. — 0.1764 g Sbst.: 11 ccm N (18°, 752 mm). — 0.1376 g Sbst.: 0.1602 g BaSO₄.

C₇H₅O₄NS. Ber. C 42.19, H 2.53, N 7.04, S 16.11.

Gef. » 42.14, » 2.62, » 7.14, » 15.99.

Die γ -Mercapto-dipicolinsäure schmilzt bei 243° (korr.); sie ist mäßig löslich in siedendem Wasser und Alkohol; in den andern üblichen organischen Lösungsmitteln ist sie sehr schwer löslich; mit Ferrosulfat-Lösung gibt sie eine blutrote Färbung.

Durch Kochen des γ -Mercapto-dipicolinsäure-esters mit 20-proz. Salzsäure läßt sich die Säure gleichfalls gewinnen.

γ -Pyridylmercaptan.

Da bei der Destillation der γ -Mercapto-dipicolinsäure oder ihres Kaliumsalzes das γ -Pyridylmercaptan nur in recht mäßiger Ausbeute von 10—15 % der Theorie erhalten wurde, schien dieser Weg wenig geeignet. Wir sind deshalb direkt vom γ -Chlor-pyridin ausgegangen, das nach der Vorschrift von Haitinger und Lieben¹⁾ ge-

¹⁾ L. Haitinger und A. Lieben, M. 6, 317 [1885].

wonnen werden konnte. Es ist nicht nötig, das γ -Oxy-pyridin mit Phosphoroxychlorid im Bombenrohr auf 130° zu erhitzen, es genügt kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad mit Phosphorpentachlorid. Im Gegensatz zu γ -Chlor-lutidin reagiert das γ -Chlor-pyridin nicht mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat beim Kochen. 4 g γ -Chlor-pyridin werden daher mit der gleichen Gewichtsmenge Kaliumsulfhydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung 6 Stdn. im Einschmelzrohr auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Ohne von der hierbei entstehenden Trübung abzufiltrieren, wird zur vollkommenen Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleibt das γ -Pyridylmercaptan. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ; sie betrug 3.8 g oder 95 % der Theorie.

Zur völligen Reinigung wurde die Substanz aus heißem Benzol umkrystallisiert.

0.1357 g Sbst.: 0.2679 g CO_2 , 0.0558 g H_2O . — 0.1296 g Sbst.: 14.3 ccm N (22° , 755 mm). — 0.1541 g Sbst.: 0.3220 g BaSO_4 .

$\text{C}_5\text{H}_5\text{NS}$. Ber. C 54.01, H 4.54, N 12.61, S 28.87.

Gef. » 53.84, » 4.60, » 12.48, » 28.71.

Das γ -Pyridylmercaptan krystallisiert in gelblich-weißen Nadeln, die bei 177° (korr.) unter Zersetzung schmelzen. In Wasser, Alkohol und Eisessig ist es leicht löslich, mäßig löslich in Benzol, Chloroform und Aceton.

Mit Gold- und Platinchlorid gibt seine salzsaure Lösung charakteristische Salze, in denen das am Schwefel haftende Wasserstoffatom durch Metall ersetzt ist, während am Stickstoff die betreffende Metallchlorwasserstoffsäure haftet.

Das Goldsalz des γ -Pyridylmercaptans bildet sich, wenn man seine salzsaure Lösung mit überschüssiger Goldchlorid-Lösung versetzt, wobei sich zunächst nebeneinander ein brauner und ein grünlich-gelber Niederschlag abscheidet. Auf Zusatz von mehr Goldchlorid wandelt sich der letztere in den braunen um. Der nicht deutlich krystallisierte Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Goldsalz des γ -Pyridylmercaptans schmilzt bei 210° (korr.).

0.1320 g Sbst.: 0.0677 g Au

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS}, \text{HAuCl}_4)_2\text{Au}$. Ber. Au 50.97. Gef. Au 51.29.

Das Platinsalz des γ -Pyridylmercaptans scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zu der salzsauren Lösung des Mercaptans in ockerfarbenen Krystallen ab, die über 335° schmelzen; auch hierbei muß darauf geachtet werden, einen Überschuß von Platinchlorid zu verwenden, weil sonst das Präparat durch platinärmere Verbindungen verunreinigt ist.

0.1038 g Sbst.: 0.0417 g Pt.

$[(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_2, \text{H}_2\text{PtCl}_6]_2\text{Pt}$. Ber. Pt 40.21. Gef. Pt 40.17.

γ -Pyridyldisulfid, N  .S.S.  N.

Zu 0.5 g γ -Pyridylmercaptan, die in 4.5 ccm *n*-Natronlauge gelöst sind, wird eine Lösung von 0.6 g Jod in Jodkalium-Lösung zuge-
tropft. Es scheidet sich ein rötliches Öl ab, das durch Zusatz einiger
Tropfen Natronlauge entfärbt und dann mit Äther aufgenommen wird.
Nach Eindampfen der ätherischen Lösung hinterbleibt ein zähes Öl,
das im Exsiccator allmählich erstarrt.

Zur völligen Reinigung wird es in Benzol gelöst, filtriert und mit Ligroin
gefällt. Die Ausbeute ist gut.

0.1139 g Sbst.: 0.2271 g CO₂, 0.0371 g H₂O — 0.1204 g Sbst.: 13.5 ccm
N (23°, 755 mm). — 0.1358 g Sbst.: 0.2881 g BaSO₄.

C₁₀H₈N₂S₂. Ber. C 54.49, H 3.66, N 12.73, S 29.13.

Gef. » 54.38, » 3.64, » 12.62, » 29.14.

Das γ -Pyridyldisulfid krystallisiert in langen weißen Nadeln vom
Schmp. 155° (korr.). Es ist leicht löslich in Alkohol und Benzol,
weniger in Äther, kaum löslich in Wasser, Petroläther und Chloro-
form.

Das goldchlorwasserstoffsäure Salz des γ -Pyridyldisulfids
fällt auf Zusatz von Goldchlorid zu einer salzsauren Lösung der Base in
grünlich-gelben Krystallen vom Schmp. 201° (korr.) aus.

0.1480 g Sbst.: 0.0647 g Au.

C₁₀H₈N₂S₂, (HAuCl₄)₂. Ber. Au 43.81. Gef. Au 43.71.

Das Platindoppelsalz des γ -Pyridyldisulfids läßt sich ebenso durch
Zufügen von Platinchlorid zur salzsauren Lösung des Disulfids erhalten; es
scheidet sich in goldgelben Nadeln ab, die beim Erhitzen sich gegen 275°
(korr.) dunkler färben, ohne zu schmelzen.

0.1391 g Sbst.: 0.0429 g Pt.

C₁₀H₈N₂S₂, H₂PtCl₆. Ber. Pt 30.95. Gef. Pt 30.84.

 γ -Pyridin-sulfonsäure.

6 g γ -Pyridylmercaptan werden mit der 10-fachen Menge Salpeter-
säure vom spez. Gew. 1.2 übergossen und vorsichtig auf dem Wasser-
bade erwärmt. Es erfolgt bald eine heftige Reaktion; wenn völlige
Lösung erfolgt ist, wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur
Trockne verdampft. Der krystallinische Rückstand wird aus siedendem
Alkohol umkrystallisiert; so wird die γ -Pyridin-sulfonsäure in
schönen weißen Nadeln vom Schmp. 134—135° (korr.) erhalten. Die
Ausbeute beträgt 5 g oder 60 % der Theorie.

0.1445 g Sbst.: 0.1997 g CO₂, 0.0419 g H₂O. — 0.1329 g Sbst.: 10.2 ccm
N (19°, 755 mm). — 0.1077 g Sbst.: 0.1569 g BaSO₄.

C₆H₅O₂NS. Ber. C 37.72, H 3.17, N 8.81, S 20.16.

Gef. » 37.69, » 3.24, » 8.79, » 20.01.

Die γ -Pyridin-sulfonsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol; in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie sehr schwer löslich.

Ihr Bariumsalz läßt sich durch Versetzen einer wäßrigen Lösung der Säure mit Barytlaug bis zur neutralen Reaktion erhalten; da es in Wasser leicht löslich ist, wird die Lösung auf dem Wasserbad stark eingedampft und das Salz durch Alkohol in Form von weißen Nadeln gefällt.

0.1162 g Sbst.: 0.0596 g BaSO₄.

(C₅H₄O₂NS)₂Ba. Ber. Ba 30.29. Gef. Ba 30.18.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat-Lösung zu der in Wasser gelösten Sulfonsäure als amorpher, dicker, weißer Niederschlag aus. Derselbe ist überaus schwer löslich in Wasser und Alkohol, auch in der Hitze, und konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Er wurde abgesaugt, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

0.1739 g Sbst.: 0.0708 g Ag.

C₅H₄O₂NSAg. Ber. Ag 40.56. Gef. Ag 40.71.

159. M. Bergmann: Über den oxydativen Abbau von Schleimsäure und Zuckersäure zu neuen Aldehydsäuren der Zuckergruppe.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 2. April 1921.)

Die singuläre Stellung der Glucuronsäure, die durch ihre Rolle im Stoffwechsel höherer Tiere besondere Betonung zu finden schien, ist vor wenigen Jahren verloren gegangen, als die Galacturonsäure als Spaltungstoff der Pektine aufgefunden wurde¹⁾. Damit ist das Interesse an den noch wenig erforschten reduzierenden Säuren der Zuckergruppe neu belebt worden, und man kann bei der großen Mannigfaltigkeit der natürlichen Zucker erwarten, künftig noch manches andere Mitglied der Glucuronsäure-Familie bei Pflanze oder Tier anzutreffen.

Eine systematische Bearbeitung der Glucuronsäure-Gruppe verlangt zunächst die Auffindung neuer Methoden zur Darstellung reduzierender Zuckersäuren. Meine Bemühungen in dieser Richtung galten zunächst den Aldehydsäuren der Fünf-Kohlenstoff-Reihe, von denen noch keine einzige bekannt war, auch nicht in Form von Derivaten. Durch oxydativen Abbau von Schleimsäure habe ich eine reduzierende Säure der Formel C₅H₈O₆ erhalten, die in mancher Hinsicht der Glucuronsäure gleicht. Wegen ihrer konfigurativen Beziehung zur Lyxose bezeichne ich sie als Lyxuronsäure.

¹⁾ Vergl. besonders M. L. Suarez, Ch. Z. 1917, 87; F. Ehrlich, ebenda 1917, 197; Neuberg, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1917, 463; H. Gärtner, ebenda 1919, 233.