

Homo-pilopsäure-methylamid und Homo-iso-pilopsäure-methylamid unterscheiden sich somit sehr erheblich in der Krystallform, dem Schmelzpunkt, der Löslichkeit und dem Drehungsvermögen.

Zur Hydrolyse wurde jede der beiden Verbindungen mit 2-n. Salzsäure 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, die salzsaure Lösung wiederholt mit Essigester extrahiert und dann eingedampft. Der Rückstand bestand in beiden Fällen aus reinem Methylamin-Chlorhydrat vom Schmp. 225°. Die Essigester-Auszüge hinterließen beim Abdampfen die Homo-pilopsäure und Homo-iso-pilopsäure als Öle, die noch nicht näher untersucht wurden.

Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten, ob die Isomerie, die, wie gezeigt wurde, sicher in der Seitenkette liegt, Struktur- oder Stereoisomerie ist. Ist die bisher angenommene Formel der Homo-pilopsäure richtig, so ist wohl nur Stereoisomerie möglich. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden.

Hrn. Prof. Freudenberg möchte ich für die freundliche Förderung meiner Arbeit auch an dieser Stelle herzlich danken. Ferner bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Japan-Stiftung für Unterstützung mit Geldmitteln, der Firma E. Merck, Darmstadt, für Überlassung von wertvollem Material zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

403. Ernst Koenigs und Heinrich Geisler: Über 3-Oxy- $[\alpha, \beta]$ -pyrido-thiophen].

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1924.)

Das Erscheinen der Arbeit von Reindel¹⁾ über die Synthese eines Pyridin-indigos sowie derjenigen von Sucharda²⁾ mit demselben Ziele veranlaßt uns, Versuche, die ähnliches bezwecken, zu veröffentlichen, obgleich sie noch nicht abgeschlossen sind. Wir hatten gleichfalls die Absicht, ein Pyridin-Analogon des Indigos darzustellen, aber da wir fürchteten, daß bei der Einwirkung von Chlor-essigsäure auf α -Amino-pyridin die Anlagerung des Essigsäure-Restes an dem Pyridin-Stickstoff erfolgen werde — eine Möglichkeit, mit der auch Reindel rechnete, — sind wir von der α -Pyrido-thioglykolsäure, $C_5H_4N.S.CH_2.COOH$, die bereits Marckwald, Klemm und Trabert³⁾ erhalten haben, ausgegangen, um einen Pyridin-thioindigo zu gewinnen.

Das α -Pyridylmercaptan ist durch die von Tschitschibabin und Seide⁴⁾ aufgefundene, bequeme Methode zur Darstellung des α -Aminopyridins ein verhältnismäßig leicht zugänglicher Stoff. In Übereinstimmung mit Marckwald⁵⁾ fanden wir, daß beim Diazotieren in bei 0° gesättigter Salzsäure α -Amino-pyridin fast vollständig in α -Chlor-pyridin übergeht, wenn man das Natriumnitrit in nicht zu konzentrierter, wäßriger Lösung langsam zufließen läßt und gleichzeitig gasförmige Salzsäure einleitet;

¹⁾ F. Reindel, B 57, 1381 [1924].

²⁾ E. Sucharda, Roczniki Chemji 3, 236 [1923]; C. 1924, III 659.

³⁾ W. Marckwald, W. Klemm und H. Trabert, B. 33, 1556 [1900].

⁴⁾ A. E. Tschitschibabin und O. Seide, ZK. 46, 1216 [1914].

⁵⁾ W. Marckwald, B. 27, 1322 [1894].

Tschitschibabin und Rjasanzew⁶⁾, die mit festem Natriumnitrit diazotierten, geben an, daß nur zur Hälfte α -Chlor-pyridin und daneben α -Oxy-pyridin entstehe.

Marckwald⁹⁾ hatte bereits gefunden, daß die salzsaure Pyridin-thioglykolsäure beim Schmelzen eine dunkelgrüne Masse bildet; diese löst sich mit roter Farbe in wenig Wasser, aber bei Versuchen in etwas größerem Maßstabe verkohlte die Hauptmenge der Substanz. Auch durch Einwirken von Phosphoroxychlorid auf die Thioglykolsäure erhielten wir in Wasser eine rote, in dünner Schicht grüne Färbung; die Lösung enthielt aber offenbar nur geringe Mengen eines leicht zersetzlichen Farbstoffes. Bei dem Erwärmen einer Lösung von Thioglykolsäure in konz. Schwefelsäure färbte sich dieselbe intensiv rot, beim Eingießen in Wasser schlug aber die Farbe nach Gelb um, und aus der wäßrigen Lösung konnten wir die Hauptmenge unseres Ausgangsmaterials wieder gewinnen neben geringen Mengen eines anderen Stoffes. Dieser ist ein methyliertes Pyridylmercaptan, also aus der Pyridylthioglykolsäure durch Kohlensäure-Abspaltung entstanden. Seine Eigenschaften deuten darauf hin, daß der Methylrest weder am Schwefel noch am Stickstoff haftet, er müßte also an ein Kern-Kohlenstoffatom gebunden sein. Da eine solche Umlagerung ziemlich unwahrscheinlich ist, können wir für die neue Base die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_8\text{N} \cdot \text{SH}$ eines Picolyl- α -mercaptans bei unserem geringen experimentellen Material nicht mit Sicherheit annehmen.

Wir haben diese Versuche nicht fortgesetzt, weil wir die gewünschte Wasser-Abspaltung aus der Pyridyl-thioglykolsäure auf anderem Wege glatt durchführen konnten, nämlich durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid.

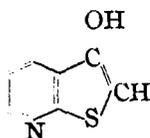
Es bildete sich dabei ein schön krystallisierter, gelber Stoff, den wir für das 3-Oxy- $[\alpha, \beta$ -pyrido-thiophen] bzw. das tautomere Oxo-dihydrid halten, obschon er im Verhalten mitunter erheblich von dem 3-Oxy-thionaphthen abweicht. Vor allem wird der neue Ring leicht, schon durch Kochen mit verd. Salzsäure aufgespalten; auch zeigt der neue Stoff keine deutliche Neigung zur Bildung eines indigoiden Farbstoffes. Andererseits gibt die neue Verbindung glatt ein Phenyl-hydrazon und ein Dibrom-Substitutionsprodukt. Das letztere scheint zur Bildung von indigoiden Farbstoffen eine größere Neigung zu besitzen als das nicht bromierte Oxy-pyrido-thiophen].

Zum Schlusse möchten wir der Firma E. Merck auch an dieser Stelle für die Überlassung von Pyridin unsern Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

Methyl-pyridyl- α -mercaptan.

Wurde die α -Pyridyl-thioglykolsäure in konz. Schwefelsäure gelöst und längere Zeit stehen gelassen oder vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, so färbte sich die Flüssigkeit zunächst kirschrot, bei längerem Erwärmen blaurot unter schwacher Entwicklung von Schwefeldioxyd; rauchende Schwefelsäure wirkte ähnlich, aber bereits bei niedrigerer Temperatur. Wurden diese Lösungen in Wasser oder auf Eis gegossen, so färbten sie sich gelb und es konnte das Ausgangsmaterial größtenteils zurückgewonnen werden; außerdem hatten sich geringe Mengen eines Stoffes gebildet, der in Säuren



⁶⁾ A. F. Tschitschibabin und M. Rjasanzew, *Ж.* 47, 1571 [1915].

und Alkalien löslich, in Soda unlöslich war. Etwas reichlicher entstand dieser, wenn wir die Schwefelsäure bis zum gelinden Sieden erhitzten, wobei sich reichlich Schwefeldioxyd entwickelte. Die Farbe der Lösung wurde heller und verwandelte sich allmählich in ein schmutziges Rostbraun. Dann wurde das Erhitzen unterbrochen, die Masse nach dem Abkühlen in Wasser gegossen und mit Soda alkalisch gemacht. Es schied sich eine schmutzig weiße Trübung oder gelbliche Flocken ab, die mit Äther aufgenommen wurden. Nach dem Verdampfen der getrockneten ätherischen Lösung wurde der Rückstand mit wenig Alkohol aufgenommen und mit Wasser gefällt. Ausbeute etwa 20% d. Th.

0.0958 g Sbst.: 0.2016 g CO₂, 0.0500 g H₂O, 0.1796 g BaSO₄. — 0.0812 g Sbst. 7.9 ccm. N (20°, 749 mm). — 0.1960 g Sbst. gaben in 25.56 g Phenol 0.42° Schmp.-Erniedrigung.

C₆H₇NS. Ber. C 57.55, H 5.64, N 11.20, S 25.64, M. 125.

Gef. „ 57.38, „ 5.83, „ 11.17, „ 25.76, „ 131.

Das Methyl-pyridyl- α -mercaptan krystallisiert in langen Nadeln oder feinen Blättchen vom Schmp. 54°; es ist in Alkohol, Äther und den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, ebenso in wäßrigen Mineralsäuren und Alkalien, unlöslich in Wasser und wäßriger Sodalösung.

Das salzsaure Salz erhält man beim Eindampfen der Base mit Salzsäure als sternförmig angeordnete Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind, Schmp. 152°.

0.0920 g Sbst.: 0.1494 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.1023 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 747 mm). — 0.0792 g Sbst.: 0.1148 g BaSO₄, 0.0708 g AgCl.

C₈H₈NCIS. Ber. C 44.55, H 4.99, N 8.67, Cl 21.94, S 19.84.

Gef. „ 44.29, „ 5.29, „ 8.71, „ 22.11, „ 19.91.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz bildet kleine, orangefarbene Krystalle vom Schmp. 159°.

Der Stoff gibt auch ein Silbersalz, das sich auf Zusatz von wäßriger Silbernitrat-Lösung zu einer verd. alkohol. Lösung des Mercaptans in weißen Flocken abscheidet, Schmp. 79—80°.

0.1213 g Sbst.: 0.0567 g Ag. — C₆H₆NSAg. Ber. Ag 46.52. Gef. Ag 46.74.

3-Oxy-[α , β -pyrido-thiophen].

5 g α -Pyridyl-thioglykolsäure wurden in 25 ccm heißes Essigsäureanhydrid eingetragen und dann allmählich unter Umschütteln bis zum eben beginnenden Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich hierbei intensiv schwarzgrün mit roter Fluorescenz. Bei dem Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem Brei von Krystallnadeln, die aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurden.

0.1230 g Sbst.: 0.2495 g CO₂, 0.0352 g H₂O, 0.1876 g BaSO₄. — 0.0910 g Sbst.: 7.5 ccm N (17°, 738 mm). — 0.1960 g Sbst. gaben in 19.31 g Phenol 0.49° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

C₇H₆ONS. Ber. C 55.59, H 3.34, N 9.27, S 21.22, M. 151.1.

Gef. „ 55.32, „ 3.20, „ 9.40, „ 20.95, „ 149

Das 3-Oxy-[α , β -pyrido-thiophen] krystallisiert in feinen, stern- oder warzenförmig angeordneten gelben Nadeln vom Schmp. 182°; es ist ziemlich leicht löslich in Äther, heißem Alkohol, heißem Benzol, unlöslich in kaltem Wasser. In verd. Salzsäure löste es sich bei gelindem Erwärmen glatt auf; wurde die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so hinterblieb salzsaure Pyridyl- α -thioglykolsäure. Der Stoff hatte sich also unter Wasseraufnahme des Ausgangsmaterials zurückgebildet.

In kalter, verd. Natronlauge war das Oxy-[pyrido-thiophen] unlöslich, löste sich aber schon bei schwachem Erwärmen mit rotbrauner Farbe; auf Zusatz von Essigsäure schieden sich in geringer Menge rostbraune Flocken ab, die nicht umkrystallisiert werden konnten. Zusatz von Ferricyankalium zu der warmen, alkalischen Lösung des Oxy-thiophens vertieften die Farbe etwas, aber nicht bedeutend; eine Abscheidung von Farbstoff erfolgte nicht.

Phenyl-hydrizon des 3-Oxo-[α , β -pyrido-thiophen-dihydrids].

2 g 3-Oxy-[α , β -pyrido-thiophen] wurden in 10 ccm Eisessig warm mit 1.5 g Phenyl-hydrazin versetzt, worauf sich die Flüssigkeit sofort dunkelrot färbte; sie wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Es schieden sich rote Flocken ab, die mit Äther aufgenommen wurden. Nach dem Verdampfen der getrockneten, ätherischen Lösung hinterblieben dunkelrote Krystalle, die sich mit kirschroter Farbe in Alkohol lösten und daraus nach dem Eindunsten als dunkelrote, derbe Nadeln erhalten wurden; Schmp. 146°. Der Stoff ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Die Ausbeute betrug 2 g oder 65% d. Th.

0.1241 g Sbst.: 0.2949 g CO₂, 0.0534 g H₂O, 0.1206 g BaSO₄. — 0.1075 g Sbst.: 16.4 ccm N (19°, 746 mm).

C₁₃H₁₁N₃S. Ber. C 64.68, H 4.60, N 17.42, S 13.30.

Gef. „ 64.81, „ 4.82, „ 17.46, „ 13.35.

3-Oxo-2.2-dibrom-[α , β -pyrido-thiophen-dihydrid], C₆H₃N < $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{S} \end{matrix}$ > CBr₂.

1 g 3-Oxy-[α , β -pyrido-thiophen] wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und tropfenweise zu einer Lösung von 2 g Brom in 5 ccm Eisessig gegeben, wobei eine ziemlich starke Trübung entstand. Nachdem die Flüssigkeit auf etwa $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingedampft war, schieden sich nach dem Erkalten hellgrüne, warzenförmige Krystallaggregate ab, die anscheinend aus Nadeln bestanden; nachdem Umkrystallisieren aus Eisessig waren sie noch gelblich gefärbt; Schmp. 185°. Es lag das bromwasserstoffsäure Salz des 3-Oxo-2.2-dibrom-[α , β -pyrido-thiophens] vor; Ausbeute 3.5 g oder 70% d. Th.

0.0931 g Sbst.: 0.0741 g CO₂, 0.0110 g H₂O. — 0.0992 g Sbst.: 3.1 ccm N (18°, 749 mm). — 0.1325 g Sbst.: 0.1924 g AgBr, 0.0810 g BaSO₄.

C₇H₃ONBr₂S, HBr. Ber. C 21.54, H 1.03, N 3.59, Br 61.49, S 8.23.

Gef. „ 21.71, „ 1.32, „ 3.60, „ 61.79, „ 8.40.

Dies Salz ist in heißem Alkohol und heißem Eisessig leicht löslich; in Wasser löst es sich spielend, scheidet aber sofort in Folge von Hydrolyse die freie Base als dunkelgelbes Öl ab. Diese ließ sich zwar leicht durch Zugabe von Alkali völlig in Freiheit setzen und durch Ausäthern gewinnen, aber nur in Form eines dunklen Öles, das nicht krystallisierte. Es wurde in das platinchlorwasserstoffsäure Salz verwandelt, das zunächst als orangefarbenes Öl ausfiel, bald aber krystallinisch erstarrte. Schmp. 171°.

0.0970 g Sbst.: 0.0186 g Pt. — (C₇H₃ONBr₂S)₂, H₂PtCl₆. Ber. Pt 18.97. Gef. Pt 19.16.