

404. Ernst Koenigs und Otto Jungfer: Über die Sulfurierung des γ -Amino- und γ -Oxy-pyridins.

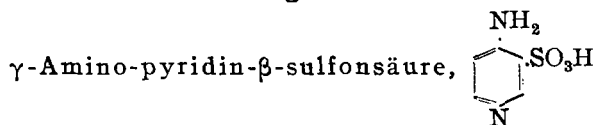
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1924.)

Im Anschluß an die Nitrierung von α -Amino- und γ -Oxy-pyridin, über die kürzlich berichtet worden ist¹⁾, haben wir versucht, diese Stoffe zu sulfurieren. Bei dem α -Amino-pyridin ist die Sulfurierung schon von Tschitschibabin und Tjashelowa²⁾ durchgeführt worden.

Wir haben aus dem γ -Amino-pyridin durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure die Sulfonsäure in ziemlich guter Ausbeute erhalten. Diese ließ sich im Gegensatz zu dem Amino-nitro-pyridin nach der Methode von Witt³⁾ diazotieren; bei Anwendung von Kaliummetabisulfit verlief die Reaktion allerdings wenig befriedigend, auch war die Anwesenheit des Kaliums bei der Weiterverarbeitung störend. Mit einer Lösung von gasförmigem Schwefeldioxyd in rauchender Salpetersäure ging die Bildung des Diazoderivates aber glatt von statten; dies lieferte bei dem Kuppeln mit Resorcin einen rotbraunen Farbstoff. Durch Verkochen mit Alkohol konnten wir die Diazogruppe eliminieren und kamen so zu der Pyridin- β -sulfonsäure. Zur sicheren Identifizierung stellten wir diese Säure nach dem durch H. Meyer und Ritter⁴⁾ verbesserten Verfahren von O. Fischer⁵⁾ dar. Endlich konnten wir durch Verkochen mit Wasser die γ -Diazo-pyridin- β -sulfonsäure in die γ -Oxy-pyridin- β -sulfonsäure überführen; dieselbe Säure erhielten wir durch direktes Sulfurieren des γ -Oxy-pyridins.

Beschreibung der Versuche.



5 g γ -Amino-pyridin wurden in 12 g konz. und 3 g rauchender Schwefelsäure 4 Stdn. auf 275° erhitzt und das noch warme Gemisch in 150 ccm Eiswasser gegossen. Aus der schwach fluoreszierenden Lösung wurde die Hauptmenge Schwefelsäure durch Bariumhydroxyd, der Rest ohne vorheriges Filtrieren durch überschüssiges Bariumcarbonat heiß gefällt. (Überschüssiges Bariumhydroxyd zersetzt beim Erhitzen die entstandene Amino-pyridin-sulfonsäure unter Ammoniak-Entwicklung.) Das Filtrat schied beim Einengen das Bariumsalz der Amino-pyridin-sulfonsäure in schönen, langen Nadeln ab; es enthält 4 Mol. Krystallwasser. Aus diesem Bariumsalz ließ sich durch genaues Ausfällen des Bariums mit der eben nötigen Menge Schwefelsäure die freie Sulfonsäure gewinnen; doch war es nicht nötig, das Bariumsalz zu isolieren, sondern wir konnten direkt aus dem Filtrat das Barium mit einem geringen Überschuß von Ammoniumcarbonat fällen und

¹⁾ E. Koenigs, G. Kinne und W. Weiß, B. **57**, 1172 [1924]; E. Koenigs, M. Miels und H. Gurlt, B. **57**, 1179 [1924].

²⁾ A. E. Tschitschibabin und L. S. Tjashelowa, ZK. **50**, 495 [1918].

³⁾ O. N. Witt, B. **42**, 2953 [1909].

⁴⁾ H. Meyer und W. Ritter, M. **35**, 765 [1914].

⁵⁾ O. Fischer, B. **15**, 62 [1882]; O. Fischer und C. Riemerschmid, B. **16**, 1183 [1883].

das so entstandene Ammoniumsalz durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser in die freie Säure überführen. Sobald die Lösung kein Ammoniak mehr enthielt, wurde sie im Exsiccator eingedunstet, wobei die freie Säure sich in schönen Krystallen abschied. Ausbeute 8.3 g.

0.1578 g Sbst.: 0.1975 g CO₂, 0.0525 g H₂O, 0.2116 g BaSO₄. — 0.0872 g Sbst.: 12.2 ccm N (18°, 758 mm).

C₉H₆O₃N₂S. Ber. C 34.46, H 3.47, N 16.09, S 18.42.
Gef. „ 34.13, „ 3.72, „ 16.35, „ 18.42.

Die γ -Amino-pyridin- β -sulfonsäure krystallisiert in farblosen Tafeln mit abgeschrägten Ecken vom Schmp. 336°; sie ist überaus leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die Alkalisalze der Sulfonsäure sind gleichfalls überaus leicht löslich in Wasser; das Kaliumsalz krystallisiert in sternförmig angeordneten Nadeln, das Natriumsalz in Prismen, die sich bei 285° zersetzen.

Resorcin- γ -azo-pyridin- β -sulfonsäure.

2 g γ -Amino-pyridin- β -sulfonsäure wurden vorsichtig unter guter Kühlung in eine Lösung von 0.74 g Schwefeldioxyd in 20 ccm roter, rauchender Salpetersäure eingetragen; nun wurde das Reaktionsgemisch durch Zufügen von Eisstückchen auf das dreifache Volumen gebracht und dann zu einer Lösung von 1.3 g Resorcin in viel überschüssiger Natronlauge gegeben. Es entstand sofort eine tief braunrote Färbung und bei dem vorsichtigen Versetzen mit Salzsäure schied sich der Farbstoff in roten Flocken ab; die Ausbeute betrug 2.5 g. Durch Umlösen aus Wasser ließ sich der Farbstoff nicht völlig rein erhalten.

0.2043 g Sbst.: 0.3492 g CO₂, 0.0649 g H₂O, 0.1581 g BaSO₄.

C₁₃H₉O₄N₂S. Ber. C 44.7, H 3.1, S 10.9. Gef. C 44.0, H 3.6, S 10.6.

Die Resorcin- γ -azo-pyridin-sulfonsäure zieht auf Wolle mit rotbrauner Farbe auf.

Überführung der γ -Amino-pyridin- β -sulfonsäure in Pyridin- β -sulfonsäure.

1 g der Amino-pyridin-sulfonsäure wurde in der bei der Darstellung des Resorcinfarbstoffes angegebenen Weise diazotiert und die Diazolösung unter sorgfältigem Kühlen zu 10 ccm Alkohol gegeben. Hierbei erwärmte sich zwar das Gemisch trotz des Kühlens erheblich, aber es erfolgte keine heftige Reaktion. Nun wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt und auf etwa $\frac{2}{3}$ eingedampft. Dann wurde abermals Alkohol zugegeben, wieder eingedampft und dies 5–6-mal wiederholt bis der Geruch nach Aldehyd verschwunden war. Die Lösung wurde hierauf auf dem Wasserbade eingeeengt, dann im Exsiccator möglichst eingedunstet und endlich der Rückstand aus wenig kochendem Wasser umkrystallisiert. So wurde die Pyridin- β -sulfonsäure in schönen, langen Prismen vom Schmp. 339° erhalten.

0.1721 g Sbst.: 0.2360 g CO₂, 0.0528 g H₂O, 0.2505 g BaSO₄. — 0.0983 g Sbst.: 6.2 ccm N (19°, 759 mm).

C₇H₆O₃NS. Ber. C 37.71, H 3.17, N 8.81, S 20.16. Gef. C 37.40, H 3.43, N 9.22, S 20.00.

Zur sicheren Identifizierung haben wir die Pyridin- β -sulfonsäure nach dem Verfahren von O. Fischer⁵⁾, wie es Meyer und Ritter⁴⁾ verbessert haben, dargestellt. Nach allen Eigenschaften Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt war sie mit der von uns gewonnenen Säure identisch.

γ -Oxy-pyridin- β -sulfonsäure.

1 g γ -Amino-pyridin- β -sulfonsäure wurde in der oben beschriebenen Weise diazotiert, die Diazolösung durch Zufügen von Eis verdünnt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfänglich ziemlich lebhaft entwickelte Stickstoff-Entwicklung nachließ. Nun wurde die Flüssigkeit wiederholt mit Wasser stark eingedampft und so die Hauptmenge der Salpetersäure verjagt. Beim Eindunsten im Exsiccator hinterließ diese Lösung die gesuchte Oxy-sulfonsäure in kleinen, farblosen Krystallen, die aus Wasser umkrystallisiert wurden. Ausbeute 0.3 g.

0.1248 g Sbst.: 0.1575 g CO₂, 0.0382 g H₂O, 0.1655 g BaSO₄. — 0.2281 g Sbst.: 16.5 ccm N (17°, 758 mm).
C₅H₅O₄NS. Ber. C 34.27, H 2.88, N 8.00, S 18.32. Gef. C 34.42, H 3.42, N 8.47, S 18.22.

Die γ -Oxy-pyridin- β -sulfonsäure schmilzt bei 265°; sie ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol; beim Eindampfen der wäßrigen Lösung zersetzt sie sich teilweise.

Bei der Sulfurierung des γ -Oxy-pyridins entstand dieselbe Säure; sie wurde auf folgende Weise erhalten:

6 g γ -Oxy-pyridin wurden mit 20 g konz. und 10 Tropfen rauchender Schwefelsäure 6 Stdn. auf 220° erhitzt, die Masse noch warm in 150 ccm Wasser gegossen und mit Bariumhydroxyd genau neutralisiert. Das Filtrat vom Bariumsulfat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, mit wenig Wasser aufgenommen und mit Alkohol das Bariumsalz der Sulfonsäure gefällt. Dies krystallisierte in gelblichen Prismen, die 4 Mol. Krystallwasser enthielten; die Ausbeute war ziemlich gut. Durch Ausfällen des Bariums mit der eben nötigen Menge Schwefelsäure ließ sich daraus die γ -Oxy-pyridin- β -sulfonsäure in mäßiger Ausbeute gewinnen; sie war vollkommen identisch mit der aus γ -Oxy-pyridin- β -sulfonsäure erhaltenen.

0.2044 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 755 mm). — C₅H₅O₄NS. Ber. N 8.00. Gef. N 7.85.

405. Eug. Bamberger: Über einige (teilweise berichtende) Angaben aus Dissertationen und anderen Literaturstellen.

(Eingegangen am 17. Oktober 1924.)

**I. (γ -Phenyl-acryl)-*N*-phenylnitron (Zimtaldoxim-*N*-phenyläther),
C₆H₅.N(:O):CH.CH:CH.C₆H₅.**

Die Reduktion des von Weitnauer und mir¹⁾ beschriebenen Kondensationsprodukts aus Phenyl-hydroxylamin und Zimtaldehyd ist von meinen Schülern E. Hindermann flüchtig²⁾, später gründlicher und in größerem Maßstab von dem leider früh verstorbenen H. Weitnauer³⁾ studiert worden. Weitnauer erhielt unter Anwendung von Natriumamalgam und Alkohol aus 180 g Nitron folgende Stoffe: 1. 34 g einer flüssigen, sekundären Base C₁₆H₁₇N, 2. 1.46 g einer starren „sekundären Base C₁₆H₁₇ON“, 3. 11.5 g Anilin, 4. 5.7 g Benzidin, 5. über 1 g Diphenylin (roh, geschätzt),

¹⁾ B. 55, 3380 [1922], „Umwandlung des Phenyl-hydroxylamins in Chinolin-Basen“.

²⁾ „Zur Kenntnis des β -Phenyl-hydroxylamins.“ Zürich 1897. Gedruckt in Basel.

³⁾ „Zur Kenntnis des β -Phenyl-hydroxylamins und des *o*-Amino-benzaldehyds.“ Zürich 1904.