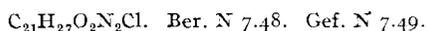


2-tägigem Stehen 1.7 g braungefärbtes Monosulfat aus, das unter großen Verlusten 2-mal aus Wasser umgelöst wurde, wobei der Schmp. von 206° auf 218° stieg.

Eine Lösung von 1.5 g Monosulfat in 20 ccm 2-n. Schwefelsäure wurde mit Ammoniak versetzt und die anfangs ausfallenden, dunklen, schmierigen Flocken verworfen. Die als weißes, amorphes Pulver erhaltene Base wurde bei langsam ansteigender Temperatur im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1 g (= 17% d. Th.). Schmp. 154°. Die krystallisierte Base wurde beim langsamen Eindunsten einer Lösung der amorphen Base in wasser-freiem Äther in Form feiner, farbloser Nadelchen vom Schmp. 156° (Lit.⁶⁾: Schmp. 164° erhalten. Sehr leicht in Alkohol, Chloroform und verd. Säuren, weniger in Äther, kaum in Benzin und Wasser löslich.



6. Rückgewinnung des unumgesetzten Hydro-cupreins: Aus den vereinigten alkalischen Lösungen läßt sich das Hydro-cuprein, soweit es sich nicht zu quartären Salzen umgesetzt hat, nach Ansäuern mit Salzsäure durch Zugabe von Ammoniak ausfällen; zur Reinigung wird am besten sein ziemlich schwer lösliches Dihydrochlorid umgelöst.

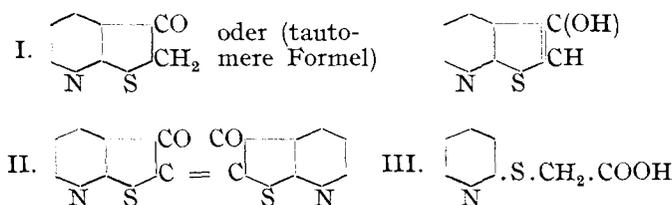
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir für ihre Unterstützung unseren besten Dank. Ebenso der Firma C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, die uns Hydro-cuprein zur Verfügung stellte.

71. A. E. Tschitschibabin und N. N. Woroshtzow jun.: Über einige Derivate des α, β -Pyridin-thioindoxyls.

(Eingegangen am 11. Januar 1933.)

Die vorliegende, schon vor einigen Jahren ausgeführte Arbeit ist in ihrem Schlußteil nur unvollkommen bearbeitet, da der eine von uns die Mitwirkung aufgeben mußte; trotzdem möchten wir die von uns erhaltenen Resultate veröffentlichen wegen des Erscheinens der Abhandlung von Sucharda und Troszkiewiczówna¹⁾, in welcher die von uns dargestellte und als Ausgangsmaterial benutzte α -Mercapto-nicotinsäure beschrieben ist.

Nach einigen mißglückten Darstellungs-Versuchen²⁾ von α, β -Pyridin-indoxyl und α, β -Pyridin-indigo aus α -Amino-pyridin und Chlor-essigsäure wurde von E. Koenigs und Geisler ein Versuch gemacht, das α, β -Pyridin-thioindoxyl (I) und den α, β -Pyridin-thioindigo (II)

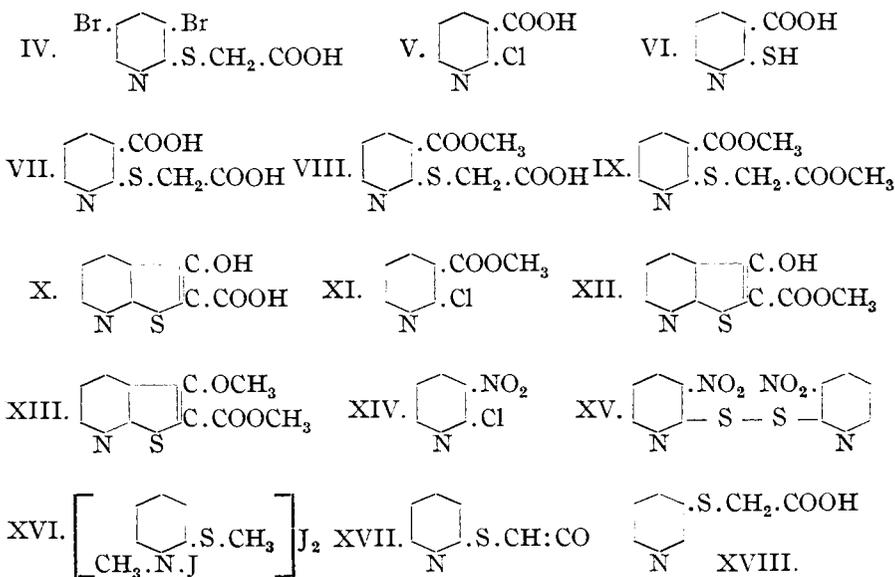


¹⁾ C. 1932, II 3400.

²⁾ Sucharda, C. 1924, II 659; Reindel, B. 57, 1384 [1924].

zu synthetisieren. Die genannten Verfasser gingen hierbei von der α -Pyridyl-thioglykolsäure³⁾ aus, die sie mit Hilfe verschiedener Kondensationsmittel in das α, β -Pyridin-thioindoxyl (I) verwandeln wollten. Diese Ringschließung gelang ihnen aber weder mit POCl_3 , noch mit H_2SO_4 . Beim Kochen der Pyridyl-thioglykolsäure mit Essigsäure-anhydrid schied sich aber 1 Mol. Wasser aus, und es bildete sich eine Verbindung, welcher Koenigs und Geisler die Struktur der α, β -Pyridin-thioindoxyls (I) zuschrieben. Die Eigenschaften dieser Substanz wiesen jedoch keine große Analogie mit denen des gewöhnlichen Thio-indoxyls auf; im besonderen war die Substanz, gelbe Nadeln vom Schmp. 182^o, in kaltem Alkali unlöslich. Beim Erwärmen löste sie sich zwar, doch trat dabei Zersetzung ein. Bei der Oxydation mit alkalischer $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung entstand kein Küpenfarbstoff. Beim Kochen mit verd. Salzsäure regenerierte sie leicht die Ausgangs-Pyridyl-thioglykolsäure. Diese Eigenschaften des angeblichen Pyridin-thioindoxyls regten uns an, die Arbeit von Koenigs und Geisler zu wiederholen.

Unsere Versuche bestätigten zunächst die Richtigkeit der experimentellen Ergebnisse von Koenigs und Geisler; jedoch fanden wir, daß die fragliche Substanz schon beim Kochen mit destilliertem Wasser die α -Pyridyl-thioglykolsäure zurückbildet. Diese Eigenschaft macht für die Substanz die angenommene Struktur des Pyridin-thioindoxyls noch weniger wahrscheinlich. Den endgültigen Beweis für die Unrichtigkeit der Formel von Koenigs und Geisler lieferte uns jedoch unsere Beobachtung, daß die β, β' -Dibrom- α -pyridyl-thioglykolsäure (IV), deren Struktur die Bildung eines Thioindoxyl-Derivates unmöglich macht, mit Essigsäure-anhydrid ebenfalls 1 Mol. Wasser abspaltet und dabei ein der Substanz von Koenigs und Geisler ähnliches Produkt bildet. Aus diesem Grunde wurden von uns



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

Versuche angestellt, deren Ziel war, die α, β -Pyridin-thioindoxylsäure (X) aus der β -Carboxy- α -pyridyl-thioglykolsäure (VII) darzustellen. Sie durch direkte Einwirkung der α -Chlor-nicotinsäure (V) auf die Thio-glykolsäure zu erhalten, gelang uns nicht. Aus dem Produkt dieser Reaktion konnten wir zwei Substanzen rein abscheiden, welche jedoch bis jetzt noch nicht untersucht wurden. Wohl aber bildet sich der Monomethylester der β -Carboxy- α -pyridyl-thioglykolsäure (VIII) bei der Einwirkung von β -Chlor-nicotinsäure-methylester (XI) auf Thio-glykolsäure. Alsdann gelang es uns, die gesuchte Säure VII durch Einwirkung der Chlor-essigsäure auf die α -Mercaptonicotinsäure (VI) zu erhalten. Diese Säure und ihr oben erwähnter Monomethylester geben beim Methylieren mit Diazo-methan den gleichen Dimethylester IX, was ihre Beziehung zueinander feststellt. Aus den Dimethylester IX haben wir durch Kondensation mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung den α, β -Pyridin-thioindoxylsäure-methylester (XII) erhalten. Dieser Ester ist erwartungsgemäß in wäßrigen Ätzalkalien leicht löslich und gibt mit Diazo-methan die in Alkalien unlösliche Verbindung XIII. Beim Verseifen liefert er die Pyridin-thioindoxylsäure (X) und das Pyridin-thioindoxyl (I), da die dabei gebildeten alkalischen Lösungen bei der Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$ oder auch mit Luft-Sauerstoff einen violetten, in Wasser unlöslichen Farbstoff abscheiden, der ohne Zweifel den gesuchten α, β -Pyridin-thioindigo (II) darstellt; denn er läßt sich leicht zur alkali-löslichen Leukoverbindung reduzieren, die durch Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$ oder mit Luft-Sauerstoff den Ausgangs-Farbstoff zurückbildet.

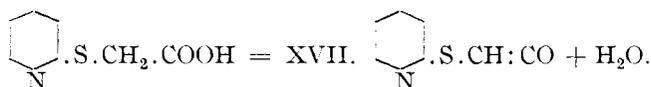
Leider waren wir damals nicht imstande, das Pyridin-thioindoxyl und den Pyridin-thioindigo analysenrein zu erhalten, da die Ausgangs-Substanzen schon für mißglückte Kondensations-Versuche verbraucht waren; jetzt sind aber neue Versuche in Angriff genommen worden, um diese Lücke auszufüllen und den α, β -Pyridin-thioindigo eingehend zu untersuchen.

Außerdem wurden von uns noch Versuche begonnen, die zum Ziele haben, ausgehend vom α -Chlor- β -nitro-pyridin (XIV), zu Pyridin-thioindoxyl-Derivaten zu gelangen. Bis jetzt aber haben wir nur die Einwirkung vom KSH untersucht, wobei wir nicht das Nitro-mercaptan, sondern das ihm entsprechende Disulfid XV gewonnen haben. Gelegentlich haben wir noch das Perjodid des Methyl- α -pyridyl-thioäther-Jodmethy-lates (XVI) durch Einwirkung von Methyljodid auf die α -Pyridyl-thioglykolsäure gewonnen.

Die Eigenschaften der von uns erhaltenen Pyridin-thioindoxyl-Derivate beweisen nochmals, daß die Verbindung von E. Koenigs und Geisler kein Pyridin-thioindoxyl ist; die Frage nach der Struktur dieser Verbindung blieb vielmehr noch offen. Nach der kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmung in Phenol-Lösung von Koenigs und Geisler besitzt ihre Substanz das einfache und nicht das doppelte Molekulargewicht⁴⁾. Dementsprechend sehen wir nur die einzige Erklärungs-Möglichkeit in der Annahme, daß diese Substanz die Keten-Struktur XVII hat, und daß dement-

⁴⁾ Unsere Bestimmungen in Nitro-benzol-Lösungen, die das doppelte Molekulargewicht gaben, erklären sich vielleicht durch Assoziation.

sprechend ihre Bildung durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Es ist bekannt, daß Ketene mit tertiären Aminen Additionsverbindungen bilden können. Staudinger⁵⁾, der solche Produkte aus 2 Mol. Keten und 1 Mol. Amin gewonnen hat, gab ihnen den Namen „Ketenbasen“. Wedekind und Miller⁶⁾, die Additionsprodukte von 1 Mol. Keten mit 1 Mol. Amin entdeckten, gaben diesen, durch eine hervorragende Beständigkeit ausgezeichneten und die Reaktionsfähigkeit von Ketenen nicht mehr zeigenden Verbindungen den Namen „Keteniumbasen“. Es ist gut möglich, daß in unserem Fall der Pyridinkern der Keten-Molekel die Rolle des tertiärenamins spielt. Außerdem muß man aber noch annehmen, daß die Stellung des Pyridin-Stickstoffatoms zur Ketengruppe in den α -Pyridin-Derivaten die Bildung von Keteniumbasen begünstigt, da unsere Versuche zeigten, daß die β -Pyridyl-thioglykolsäure (XVIII) unfähig ist, beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid eine analoge Verbindung zu bilden.

Beschreibung der Versuche.

α -Pyridyl-thioglykolsäure.

Marckwald, Klemm und Trabert (l. c.) haben diese Säure durch Einwirkung von Chlor-essigsäure auf das α -Pyridylmercaptan dargestellt. Wir haben sie durch Erwärmen von α -Chlor-pyridin mit Thio-glykolsäure unter verschiedenen Bedingungen erhalten. Von diesen Versuchen beschreiben wir zwei, die uns die besten Ausbeuten an Pyridyl-thioglykolsäure ergaben.

I. 0,92 g reiner Thio-glykolsäure und 1,14 g α -Chlor-pyridin wurden 1 Stde. in einem Paraffinbade auf 120—130° erwärmt. Das Gemisch verdickt sich dabei und nimmt eine schwarzgrüne Färbung an. Mit dem Erwärmen wurde aufgehört, als die Bildung von sternförmigen Krystall-Aggregaten des Pyridyl-thioglykolsäure-Chlorhydrats begonnen hatte. Dann wurde das Produkt mit starker Salzsäure versetzt und die Salzsäure auf einem Wasserbade abgedampft. Der Rückstand wurde zerrieben und zum Entfernen der nicht in Reaktion getretenen Ausgangsprodukte mit Äther behandelt, das rohe Pyridyl-thioglykolsäure-Chlorhydrat wurde ebenfalls zerrieben, abfiltriert und mit Äther gewaschen. Das so erhaltene Salz, 1,77 g, wurde in 5 ccm Wasser aufgelöst und mit 0,72 g NaHCO_3 zerlegt; hierbei schieden sich 1,1 g Pyridyl-thioglykolsäure (65 % d. Th.) aus. — II. 4,1 g Thio-glykolsäure, 5,2 g α -Chlor-pyridin und 3,7 g geschmolzenes Natriumacetat wurden 4 Stdn. auf 135—145° erwärmt. Das Produkt wurde in 25 ccm Wasser eingegossen. Beim Erkalten schied sich die Pyridyl-thioglykolsäure aus, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 4,93 g (64 % d. Th.).

Das so dargestellte Chlorhydrat ist bereits ziemlich rein. Nach 1-maligem Umlösen aus heißem Alkohol war es völlig rein und schmolz bei 168—170° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit (Marckwald, Klemm und Trabert geben als Schmp. 166—168° an).

Auch die bei unseren Versuchen gewonnene α -Pyridyl-thioglykolsäure war nach 1-maligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser völlig rein und stellte fast ungefärbte, blättrige Krystalle dar, die bei 127—133° unter

⁵⁾ B. 39, 971 [1906], 40, 1146, 1150 [1907].

⁶⁾ B. 42, 1263 [1909].

geringer Zersetzung schmolzen (Schmp. nach Marckwald, Klemm und Trabert: 127°). Beim Erwärmen der wäßrigen Lösungen mit verd. Alkalien färben sich diese Lösungen dunkel, und beim Ansäuern mit verd. Essigsäure scheiden sie keine Pyridyl-thioglykolsäure mehr ab, sondern es bilden sich dabei braune Flocken, die nicht umkrystallisiert werden können.

Darstellung des „Pyridin-thioindoxyls“ nach Koenigs und Geisler.

5 g Pyridyl-thioglykolsäure wurden in 25 ccm auf 100° erwärmten Essigsäure-anhydrids eingetragen und im Laufe von 15 Min. die Temperatur bis 145° erhöht. Beim Erkalten schieden sich dunkelgrüne Krystalle aus, die abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurden (3.7 g). Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 300 ccm heißem Alkohol wurden 3.0 g der reinen Substanz (gelbe Nadeln vom Schmp. 180.5--181.5°) erhalten.

0.1379 g Sbst.: 0.2827 g CO₂, 0.0418 g H₂O. — 0.1721 g Sbst. in 17.00 g Nitro-benzol: $\Delta = 0.252^\circ$. — 0.1198 g Sbst. in 13.28 g Nitro-benzol: $\Delta = 0.222^\circ$.

C₁₄H₁₀O₂N₂S₂. Ber. C 55.59, H 3.34, M.-G. 302.2. Gef. C 55.91, H 3.39, M.-G. 281, 288.

0.2 g Sbst. wurden 1 Stde. mit 20 ccm destilliert. Wasser gekocht. Allmählich löste sich die ganze Substanz auf; dabei dampfte die Lösung bis ungefähr auf 10 ccm ein. Die erkaltete Lösung schied langsam Krystalle der Pyridyl-thioglykolsäure ab, die abfiltriert und getrocknet wurden. So wurden 0.2 g (90% d. Th.) große, nur schwach gefärbte Krystalle vom Schmp. 127—133° erhalten. Beim Kochen mit verd. Essigsäure vereinigt sich die Substanz noch schneller mit Wasser.

Darstellung des α -Chlor- β, β' -dibrom-pyridins.

Zu einer Lösung von 12.5 g α -Amino- β, β' -dibrom-pyridin⁷⁾ (Schmp. 105°) in 100 ccm konz. Salzsäure wurden allmählich und unter Umschütteln 15 ccm 35-proz. Natriumnitrit-Lösung zugesetzt. Das Gemisch wurde 12 Stdn. stehen gelassen und dann auf $\frac{1}{2}$ l verdünnt. Das ausgefällte Gemenge von Chlor- und Oxy-dibrom-pyridin wurde mit 50 ccm 4-proz. Natronlauge behandelt, wobei das Oxy-dibrom-pyridin sich löste. Das ungelöst gebliebene Chlor-dibrom-pyridin wurde abfiltriert und durch Abpressen zwischen Filtrierpapier getrocknet (8.15 g oder 60% d. Th.). Die stark riechende Substanz geht leicht mit Wasserdämpfen über und kann durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol in langen, ungefärbten Nadeln vom Schmp. 43—44° erhalten werden. Aus der alkohol. Lösung schieden sich beim Ansäuern mit Essigsäure 3.2 g (25.6% d. Th.) α -Oxy- β, β' -dibrom-pyridin aus.

Darstellung der β, β' -Dibrom- α -pyridyl-thioglykolsäure.

13.6 g α -Chlor- β, β' -dibrom-pyridin, 4.6 g Thio-glykolsäure und 4.1 g Natriumacetat wurden 6 Stdn. auf 180—190° erwärmt. Dann wurde das Produkt in 100 ccm Wasser eingegossen und das noch unveränderte Chlor-dibrom-pyridin mit Wasserdämpfen übergetrieben (6.2 g). Nach dem Erkalten wurde die nicht übergegangene β, β' -Dibrom- α -pyridyl-thioglykolsäure abfiltriert, gewaschen und getrocknet (6.6 g). Nach 1-maligem

⁷⁾ Tschitschibabin u. Tjashelowa, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50**, 483 [1918] (C. **1923**, III 1021); vergl. O. Fischer, Journ. prakt. Chem. [2] **93**, 363 [1916].

Umkrystallisieren aus 30-proz. Essigsäure ist die Säure völlig rein. Ungefärbte Nadelchen, Schmp. 145—148°.

0.1550 g Subst.: 0.1460 g CO₂, 0.0220 g H₂O.

C₇H₅O₂NSBr₂. Ber. C 25.69, H 1.59. Gef. C 25.69, H 1.54.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid: 1,5 g β, β' -Dibrom- α -pyridyl-thioglykolsäure wurden in 3,75 ccm Essigsäure-anhydrid bei 100° eingetragen und die Temperatur in 10 Min. auf 130° erhöht. Zuerst löst sich die Säure mit dunkelroter Farbe, später wird die Lösung schwarzgrün (dieselben Färbungen beobachtet man auch mit der Pyridyl-thioglykolsäure). Nach dem Erkalten bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der abfiltriert wurde. Nach vielfachem Umkrystallisieren aus Äthylenchlorid haben wir 0,3 g einer gelben Substanz erhalten, die sich, ohne zu schmelzen, bei 222—224° zersetzte. Diese Substanz ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, löst sich aber in heißem Nitro-benzol und Äthylenchlorid und krystallisiert beim Erkalten in feinen, gelben Nadelchen.

0.1240 g Subst.: 0.1235 g CO₂, 0.0127 g H₂O. — 0.1503 g Subst.: 0.1469 g CO₂, 0.0122 g H₂O. — 0.1050 g Subst.: 0.1297 g AgBr, 0.0766 g BaSO₄. — 20.96 mg Subst.: 13,5 ccm $\frac{1}{100}$ -n. AgNO₃. — 10.98 mg Subst.: 0.420 ccm N (23°, 749 mm).

C₇H₃ONNSBr₂. Ber. C 27.18, H 0.98, Br 57.71, S 10.29, N 4.52.

Gef. „ 27.16, 26.66, „ 1.15, 0.91, „ 52.58, 57.50, „ 10.02, „ 4.36.

Bei der Bildung dieser Substanz aus der Dibrom-pyridyl-thioglykolsäure hat sich mithin 1 Mol. Wasser abgespalten; bis jetzt konnten wir sie aber nicht durch Hydrolyse in die Ausgangssäure zurückverwandeln.

β -Pyridyl-thioglykolsäure.

1,9 g β -Amino-pyridin wurden in 5 ccm konz. Salzsäure unter Erwärmen gelöst; dann wurde schnell abgekühlt und bei 0—3° mit 8 ccm 20-proz. Natriumnitrit-Lösung diazotiert. Die erhaltene durchsichtige Diazolösung wurde in eine Lösung von 1,6 ccm Thio-glykolsäure in 4 ccm Wasser eingegossen und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Dann wurden 2 g Pottasche und 0,5 g Natriumacetat zugesetzt und noch 1 Tag stehen gelassen. Dabei schied sich die β -Pyridyl-thioglykolsäure als gelblicher Niederschlag aus (2,1 g). Durch Umkrystallisieren aus 20-proz. Essigsäure gewannen wir 1,9 g (56% d. Th.) warzenförmiger, gelblicher Krystalle der Pyridyl-thioglykolsäure, die bei 170—173° schmolzen. Diese Säure löst sich leicht in Säuren und Alkalien. Beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid unter Bedingungen, bei welchen sich die α -Säure in die Substanz von Koenigs und Geisler umwandelt, blieb die β -Säure unverändert.

13.82 mg Subst.: 1.048 ccm N (22°, 753 mm).

C₇H₇O₂NS. Ber. N 8.28. Gef. N 8.70.

α -Mercapto-nicotinsäure.

Diese Säure wurde von uns aus α -Chlor-nicotinsäure und Kaliumhydrosulfid fast unter denselben Bedingungen erhalten, welche inzwischen für ihre Darstellung von Sucharda und Troszkiewiczówna beschrieben worden sind. Die Eigenschaften der von uns mit 92% Ausbeute erhaltenen α -Mercapto-nicotinsäure waren mit den von den genannten Verfassern beschriebenen identisch.

Die für die Reaktion gebrauchte α -Chlor-nicotinsäure haben wir aus der α -Oxy-nicotinsäure nach Seide⁸⁾ (Ausbeute 90% d. Th.), und die letztere aus der α -Amino-nicotinsäure durch Diazotieren nach Philips⁹⁾ erhalten nur mit dem Unterschied, daß die letztere Reaktion von uns bei 40–50° ausgeführt wurde, wobei die Ausbeute an α -Oxy-nicotinsäure ungefähr 95% d. Th. betrug.

β -Carboxy- α -pyridyl-thioglykolsäure und ihre Methylester.

Wie schon oben erwähnt, gelang es uns nicht, diese Säure durch direkte Einwirkung von α -Chlor-nicotinsäure auf Thio-glykolsäure zu erhalten. Vielmehr bildet sie sich dabei zuerst, aber bei der Temperatur der Reaktion zersetzt sie sich schon leicht. Bei verschiedenen Versuchen konnten wir in kleinen Mengen zwei Substanzen in reinem Zustande ausscheiden: Die eine von ihnen krystallisierte aus heißem Wasser in feinen, ungefärbten Nadeln, die bei 257° schmolzen. Die andere krystallisierte aus 20-proz. Essigsäure in braun gefärbten, bei 145–148° schmelzenden Nadeln. Die beiden Substanzen wurden bisher noch nicht näher untersucht.

Einwirkung von Chlor-essigsäure auf α -Mercapto-nicotinsäure.

1.55 g Mercapto-nicotinsäure, 1.56 g Natriumcarbonat und 1.3 g Chlor-essigsäure wurden in 20 ccm Wasser aufgelöst und die Lösung 40 Min. gekocht. Dann wurde sie mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongo versetzt. Der dabei entstandene mikro-krystallinische Niederschlag wurde abfiltriert (1.97 g = 92.5% d. Th.) und aus mit Essigsäure angesäuertem Wasser umkrystallisiert. Dabei schied sich die β -Carboxy- α -pyridyl-thioglykolsäure in schwach gefärbten, feinen Nadelchen ab; beim Erwärmen zersetzten sie sich allmählich und schmolzen ungefähr bei 220°.

0.0817 g Sbst.: 0.1354 g CO₂, 0.0221 g H₂O.

C₈H₇O₄NS. Ber. C 45.04, H 3.31. Gef. C 45.20, H 3.08.

Monomethylester: Die Lösung von 1 g α -Chlor-nicotinsäure in Methylalkohol wurde mit ätherischer Diazo-methan-Lösung versetzt und nach einigen Stunden eingedampft; der Rückstand wurde mit 0.6 g Thio-glykolsäure 1 Stde. auf 110° erwärmt und dann mit Wasser versetzt. Dabei schied sich ein Öl aus, das in einer Woche krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden abfiltriert und aus Wasser umgelöst: feine, ungefärbte Nadeln, die bei 82–83° schmelzen.

11.35 mg Sbst.: 0.676 ccm N (21°, 751 mm).

C₉H₉O₄NS. Ber. N 6.16. Gef. N 6.83.

Die in Methylalkohol aufgelöste β -Carboxy- α -pyridyl-thioglykolsäure, wie auch ihr Methylester wurden mit ätherischer Diazo-methan-Lösung methyliert. In beiden Fällen schied sich beim Einengen der Lösungen durch Abdestillieren der Lösungsmittel der gleiche Dimethylester der β -Carboxy- α -pyridyl-thioglykolsäure in großen, durchsichtigen, bei 100–100.5° schmelzenden Krystallen aus.

13.62 mg Sbst.: 0.715 ccm N (21°, 751 mm).

C₁₀H₁₁O₄NS. Ber. N 5.81. Gef. N 6.10.

⁸⁾ B. 57, 1806 [1924]. ⁹⁾ A. 288, 264 [1895].

α, β -Pyridin-thioindoxylsäure-methylester.

Zu einer heißen Lösung von 4.5 g β -Carboxy- α -pyridyl-thioglykolsäure-dimethylester in 40 ccm Methylalkohol wurde die Lösung von 0.9 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol hinzugegossen. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wurde die gelbe Lösung bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 100 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongo versetzt. Der dabei ausgefällte, mikro-krystallinische Niederschlag wurde abfiltriert und aus 150 ccm Methylalkohol umgelöst. Dabei schieden sich 2.90 g (75 % d. Th.) rhombische, schwach rötliche Tafeln aus. Durch Abdampfen der Mutterlauge konnten wir noch 0.5 g derselben Substanz erhalten, die bei 160–161° schmilzt. Sie ist in $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge löslich, aber unlöslich in 2-n. Ammoniak. In kaltem Wasser und Methylalkohol ist sie schwer, in heißem leicht löslich; die alkoholischen Lösungen färben sich mit FeCl_3 blauviolett.

12.89 mg Sbst.: 0.710 ccm N (21°, 749 mm). — 0.1468 g Sbst. in 18.08 g Benzol: $\Delta = 0.201^\circ$.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$. Ber. N 6.70, M.-G. 209. Gef. N 6.94, M.-G. 207.

Beim Methylieren mit Diazo-methan bildete sich eine Substanz, die aus wäßrigem Methylalkohol in feinen, weißen, bei 98–99° schmelzenden Nadeln krystallisierte. Eine Mischprobe mit dem β -Carboxy- α -pyridyl-thioglykolsäure-dimethylester zeigte eine starke Schmelzpunkts-Depression. In Alkalien ist die Substanz unlöslich. Sie hat ohne Zweifel die Struktur XIII.

Versuche zur Darstellung von α, β -Pyridin-thioindigo.

1) 0.1 g β -Carboxy- α -pyridyl-thioglykolsäure wurden mit 5 ccm 7-proz. Salzsäure 10 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, welcher mit einem U-förmigem Rohr mit Bleiacetat-Lösung abgesperrt war. Die Bleiacetat-Lösung schwärzte sich nicht, aber in ihr bildete sich ein ziemlich starker Niederschlag von Bleicarbonat. Das Reaktionsprodukt wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt, nochmals eingedampft und dann in Wasser aufgelöst. Die Lösung wurde vom Ungelösten abfiltriert und mit Ätznatron bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung gibt sie einen violetten, flockigen Niederschlag. Derselbe violette Niederschlag bildete sich auch bei längerem Stehen der Lösung. Die violette Substanz löst sich leicht in Säuren und ist in Alkalien unlöslich. Mit alkalischer Hydrosulfit-Lösung bildet der Farbstoff eine ungefärbte Küpe, welche an der Luft bald die violette Substanz wieder abscheidet.

2) Beim Kochen des β -Carboxy- α -pyridyl-thioglykolsäure-dimethylesters mit 30 Thn. 20-proz. Salzsäure findet nicht nur die Verseifung des Esters, sondern auch Abspaltung von CO_2 statt. Nach dem Erkalten scheiden sich beim Stehen große Nadeln von Chlorhydraten aus. Das Produkt war nicht einheitlich, doch enthielt es ohne Zweifel viel Pyridin-thioindoxyl, da seine alkalischen Lösungen an der Luft zum violetten Farbstoff oxydiert wurden. Mit Phenyl-diazoniumchlorid gibt die Lösung einen orangen Farbstoff. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure bilden sich gelbe Nadelchen, die wahrscheinlich eine Nitrosoverbindung darstellen. Bei vorsichtigem Zusatz einer Alkalilösung zu den bei der Verseifung gebildeten Chlorhydraten fällt ein Niederschlag aus, der an der Luft bald violett wird und in einem Überschuß von Alkali löslich ist.

Einwirkung von Kaliumhydrosulfid auf α -Chlor- β -nitro-pyridin.

0.8 g Chlor-nitro-pyridin und 1 ccm 44-proz. KSH-Lösung in 15 ccm Alkohol wurden $\frac{1}{2}$ Stde. unter Erwärmen auf einem Wasserbade gelöst. Nach dem Erkalten wurde der hellgelbe Niederschlag abfiltriert und mit kochendem Wasser gewaschen: feine, hellgelbe Nadelchen, die in Wasser, sogar in heißem, und in Alkalien unlöslich sind. Sie schmelzen bei 202—205°. Die Substanz hat die Zusammensetzung des β, β' -Dinitro- α, α' -dipyridyl-disulfids (XV).

3.91 mg Subst.: 0.588 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{10}H_6O_4N_4S_2$. Ber. N 18.05. Gef. N 17.23.

Einwirkung von Methyljodid auf die α -Pyridyl-thioglykolsäure.

0.5 g Säure und 1 ccm CH_3J wurden 3 Stdn. im Rohr auf kochendem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit absol. Alkohol verdünnt und der gelbe, mikro-krystallinische Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wirkt auf die Augen stark reizend. Durch Umkrystallisieren des Niederschlages aus 100 ccm absol. Alkohol wurden 1.22 g brauner Blättchen erhalten, die in kaltem Wasser unlöslich sind. Beim Kochen mit Wasser löst sich die Substanz allmählich unter Entwicklung von Joddämpfen. Beim Einengen der Lösung scheiden sich Krystalle aus, die bei 145—152° schmelzen und deren Lösungen Reaktionen des Jod-Ions zeigen. Wie es scheint, stellt diese Substanz das etwas verunreinigte Jodmethylat des α -Pyridyl-methyl-sulfids dar, für welches der Schnp. 156° angegeben ist¹⁰⁾.

0.1173 g Subst. wurden bis zur völligen Entfernung der Joddämpfe mit Wasser gekocht. Dann wurde die Lösung mit $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lösung titriert, wobei 2.35 ccm (1 ccm entspricht 0.01210 g J) verbraucht wurden. — 0.3882 g Subst. wurden mit Wasser ebenfalls bis zur Entfernung der Joddämpfe gekocht. Dann wurde die Lösung abgedampft und der Rückstand im Vakuum-Exsiccator bis zum konstantem Gewicht getrocknet: 0.2018 g.

$[C_7H_{10}NSJ]J_2$. Ber. ionogenes J 24.35, J im Rückstand 51.28.

Gef. „ „ 24.20, „ „ „ 51.99.

Demnach besteht die Reaktion in einem Ersatz von $-CH_2.COOH$ durch $-CH_3$; die Bildung des Perjodids kann durch Oxydation des Jodids erklärt werden.

¹⁰⁾ B. 35, 3677 [1902]; A. 331, 250 [1904].