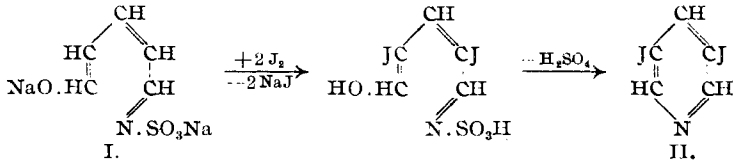
96. Paul Baumgarten: Über eine direkte Synthese von 3.5-Dijod-pyridin.

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

(Eingegangen am 17. Februar 1939.)

Die Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz des *enol*-Glutaconaldehydes, NaO.CH:CH.CH:CH.CHO, führt unter Substitution zur Bildung von α-Jod-glutaconaldehyd, OCH.CHJ.CH:CH.CHO, der durch Umsetzung mit Ammoniak in 3-Jod-pyridin übergeführt werden kann[1]). In dieser Weise ist übrigens 3-Jod-pyridin erstmalig erhalten worden; einige Jahre später[2]) ist es dann auch aus 3-Amino-pyridin nach bekannten Methoden dargestellt worden. Läßt man dagegen Jod auf ein Imino-Derivat des Glutaconaldehydes, auf das aus *N*-Pyridinium-sulfonsäure, $C_5H_5\overset{+}{N}.SO_2.\overset{-}{O}$, und Natronlauge in der Kälte entstehende Dinatriumsalz der ε-Oxy-α-imino-β, δ-pentadien-*N*-sulfonsäure[3]) (I), einwirken, so erfolgt Substitution an beiden C-C-Doppelbindungen und, unmittelbar daran anschließend, Ringschluß zum 3.5-Dijod-pyridin (II), wie es das folgende Schema zum Ausdruck bringt:



Als Nebenprodukt konnte noch 3-Jod-pyridin in geringer Menge gefaßt werden.

Die Konstitution der Verbindung als 3.5-Dijod-pyridin ergab sich aus der Identität mit dem von Rodewald und Płażek[4]) durch direkte Jodierung von Pyridin erhaltenen Dijod-pyridin, das durch Überführung in 3.5-Diamino-pyridin von den genannten Forschern eindeutig als 3.5-Pyridin-Abkömmling festgelegt werden konnte.

Die Jodierung von Pyridin liefert 3.5-Dijod-pyridin nur in verschwindender Ausbeute (0.5% d. Th.). Daher ist die hier beschriebene Synthese über das leicht zugängliche Natriumsalz der ε-Oxy-α-imino-β, δ-pentadien-*N*-sulfonsäure für die Herstellung von 3.5-Dijod-pyridin besonders geeignet.

Beschreibung der Versuche.

3.5-Dijod-pyridin.

4.4 g Dinatriumsalz der ε-Oxy-α-imino-β, δ-pentadien-*N*-sulfonsäure werden in 40 ccm Methanol suspendiert und mit 5.1 g Jod unter Schütteln oder Rühren umgesetzt. Unter schwacher Erwärmung gehen Jod und Dinatriumsalz in Lösung, und zugleich beginnt sich 3.5-Dijod-

[1]) P. Baumgarten, B. **58**, 2022 [1925].

[2]) Räth, A. **486**, 95 [1931]. Die von Räth gemachte Angabe, daß das 3-Jodpyridin seinerzeit unbekannt war, ist also irrtümlich.

[3]) P. Baumgarten, B. **59**, 1166 [1926].

[4]) B. **70**, 1159 [1937].

pyridin abzuscheiden. Man läßt noch etwa 12 Stdn. stehen, saugt das Dijod-pyridin ab und wäscht es zuerst mit Methanol, dann mit Wasser nach. Das erhaltene Produkt (1.25 g) zeigt meist auch ohne Umkrystallisieren (aus Alkohol) schon den richtigen Schmelzpunkt (171.5°). Auch das Gemisch mit dem durch Jodieren von Pyridin hergestellten 3.5-Dijod-pyridin hat den Schmp. 171.5°.

$C_5H_3NJ_2$. Ber. N 4.23, J 76.72. Gef. N 4.17, J 76.70.

Beim Versetzen des Filtrats mit reichlich Wasser wird 1.1 g eines braunschwarzen Perjodids erhalten, das nach Behandeln mit Thiosulfat-Lösung und Umlösen aus Alkohol noch 0.1 g Dijod-pyridin liefert. Aus den verbleibenden Filtraten kann durch Eindampfen mit Salzsäure, Behandeln mit Natronlauge und Ausziehen mit Äther 3-Jod-pyridin gewonnen werden. Gesamtausbeute an 3.5-Dijod-pyridin 1.35 g (20.5% d. Th., bezog. auf das angewandte Dinatriumsalz, bzw. 41% d. Th., bezog. auf das angewandte Jod).

3.5-Dijod-pyridin-hydrochlorid: 3.5-Dijod-pyridin wird in kochender konz. Salzsäure gelöst. Beim Erkalten krystallisiert das Hydrochlorid in fächerartig zusammengewachsenen Prismen. Schmp. 195—196° (unt. HCl-Abspaltung). In Wasser schwer löslich.

$C_5H_3NJ_2$, HCl. Ber. Cl 9.65. Gef. Cl 9.34.

---

97. Alfred Dornow: Über die Einwirkung von Alkali auf Arylthiosulfate.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 20. Februar 1939.)

Eine elegante Methode zur Darstellung von Arylthiosulfaten der Formel $RS.SO_3H$ besteht, wie P. Baumgarten[1]) gezeigt hat, in der Sulfonierung der Sulfhydrylgruppen mittels *N*-Pyridinium-sulfonsäure. So hat er Thiophenol quantitativ in das gut krystallisierende Pyridiniumsalz der Phenylthioschwefelsäure, $C_6H_5S.SO_3[C_5H_5NH]$, übergeführt. Von dieser Verbindung ausgehend, sind andere Salze leicht zugänglich.

Wird das Kaliumsalz mit Kalilauge behandelt, so scheidet sich alsbald Diphenyldisulfid ab, während die Lösung das Kaliumsalz der Sulfinsäure und der Schwefligen Säure enthält, und zwar in Mengen, die folgenden Gleichungen entsprechen:

$$C_6H_5S.SO_3K + K(OH) = C_6H_5S(OH) + K_2SO_3$$
$$2C_6H_5S(OH) + K(OH) = C_6H_5SH + C_6H_5SOOH + H_2O$$
$$C_6H_5S(OH) + HS.C_6H_5 = C_6H_5S.SC_6H_5 + H_2O.$$

Danach ist als Zwischenprodukt $C_6H_5S(OH)$, die Benzolsulfensäure anzunehmen.

Es wurde nun versucht, den angenommenen Reaktionsverlauf durch Darstellung der freien Sulfensäure in geeigneten Fällen sicherzustellen. Zunächst wurde untersucht, ob aus der β-Naphthyl-thioschwefelsäure mit Lauge Naphthalinsulfensäure als Zwischenprodukt zu erhalten ist. Aber auch hier sind mit Kalilauge aus dem angewandten Pyridiniumsalz nur das Disulfid

---

[1]) B. **63**, 1330 [1930].