

in Chloroform, schwer löslich in Eisessig, Äthanol, *n*-Butanol und Benzol, unlöslich in Ligroin.

$C_{45}H_{48}O_8N_4S_4$ (901.3) Ber. C 59.98 H 5.37 N 6.22 Gef. C 60.06 H 5.48 N 6.20

Kondensation mit 1.6-Dibrom-hexan: Kochzeit etwa 4 Stdn. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene Kristallbrei abfiltriert, mit *n*-Butanol und Petroläther gewaschen und auf der Nutsche getrocknet. Durch Waschen mit Wasser entfernt man Natriumbromid und kristallisiert den Rückstand aus viel Eisessig um. Man erhält 18.6 g (81.2% d.Th.) X vom Schmp. 235° (korr.); Löslichkeit wie bei IX.

$C_{46}H_{50}O_8N_4S_4$ (915.4) Ber. C 60.35 H 5.51 N 6.15 Gef. C 60.31 H 5.49 N 6.08

36. Bruno Emmert und Manfred Groll: Einwirkung von Schwefel auf α -Picolin

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 8. August 1952)

Durch Einwirkung von Schwefel auf α -Picolin wird eine Base $C_{36}H_{24}N_6S_2$ gewonnen, die durch Reduktion zu einer Base $C_{18}H_{13}N_3$ abgebaut wird. Beide Stoffe lassen sich in das gleiche Nitro-Produkt $C_{18}H_{12}N_3 \cdot NO_2$ überführen. Für die Verbindungen werden Konstitutionsformeln vorgeschlagen.

Nach einer Bemerkung von M. Raffo und G. Rossi¹⁾ aus dem Jahre 1914 soll sich Pyridin beim Kochen mit Schwefel zu einer nicht weiter untersuchten Masse umsetzen.

Wir fanden, daß bei dieser Umsetzung nur dem Pyridin als Verunreinigung beigemischt Picolin reagiert, nicht das Pyridin selbst. Als wir α -Picolin mit Schwefel 3 Tage kochten, verwandelte sich das Reaktionsgemisch allmählich in eine dunkle Masse, aus der wir über das schwer lösliche Nitrat eine gelbe, gut kristallisierte Base der Zusammensetzung $C_{36}H_{24}N_6S_2$ erhielten. Aus dieser konnten wir durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Bildung von Schwefelwasserstoff eine von Schwefel freie, blaßgelbe Verbindung $C_{18}H_{13}N_3$ gewinnen. Ein Vergleich der Formeln zeigt, daß bei der Base $C_{36}H_{24}N_6S_2$ unter Ersatz der Schwefel-Atome durch Wasserstoff eine Spaltung des Moleküls eingetreten ist. Wir möchten daher annehmen, daß in der Ausgangssubstanz zwei gleiche Molekül-Hälften durch eine -S-S-Brücke verbunden sind. Beide Stoffe, nämlich $C_{36}H_{24}N_6S_2$ und $C_{18}H_{13}N_3$, geben mit konz. Salpetersäure ein schön kristallisierendes, gelbgrünes Nitro-Produkt $C_{18}H_{12}N_3 \cdot NO_2$, das auch aus dem aus α -Picolin und Schwefel gewonnenen Rohprodukt unmittelbar erhalten werden kann.

Um seine Konstitution zu ermitteln, wurde mit Wasserstoffperoxyd oxydiert, wobei Picolinsäure-*N*-oxyd in einer Menge entstand, die zeigte, daß mindestens zwei Pyridin-Kerne im Molekül noch unversehrt vorhanden sind. In ähnlichem Mengenverhältnis entstand bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Picolinsäure. Da, wie oben erwähnt, Pyridin durch Schwefel nicht angegriffen wird, ist zu erwarten, daß auch der Pyridin-Kern im Picolin gegen

¹⁾ Gazz. chim. ital. 44 I, 104 [1914].

Ammoniak-Lösung erwärmt, die freie Base III scharf abgepreßt, i. Vak. getrocknet und aus wenig Methanol mehrfach umkristallisiert; gelbe Blättchen vom Schmp. 201–203°.

$C_{36}H_{24}N_6S_2$ (604.2) Ber. C 71.48 H 4.00 N 13.91 S 10.61

Gef. C 71.74 H 4.20 N 13.60 S 10.07 Mol.-Gew. 645.5 (Rast)

Reduktion der Base $C_{36}H_{24}N_6S_2$ (III) zu $C_{18}H_{13}N_3$ (I): 2 g der Base $C_{36}H_{24}N_6S_2$ wurden mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor 8 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelte. Wird mit Kohle gekocht und auf ein kleines Volumen eingengt, so fällt das Hydrojodid der Verbindung $C_{18}H_{13}N_3$ in schönen Nadeln aus. Die mit Ammoniak in Freiheit gesetzte Base kristallisiert aus 50-proz. Alkohol in blaßgelben, annähernd farblosen Nadeln vom Schmp. 101–101.5°.

$C_{18}H_{13}N_3$ (271.1) Ber. C 79.67 H 4.83 N 15.50 Gef. C 79.33 H 5.26 N 15.70

Im Patent von H. I. Thayer²⁾ wird schon eine gleichsinnige Reduktion durch Zink und Säure oder Dihydroanthracen kurz erwähnt.

Nitrat: Gelbe Stäbchen, die sich ohne definierten Schmelzpunkt zersetzen.

Nitro-Verbindung II: 5 g der fein gepulverten Base $C_{36}H_{24}N_6S_2$ (III) werden in dünner Schicht tropfenweise mit 7–8 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen konz. und rauchender Salpetersäure überdeckt, wobei jeder Tropfen eine heftige Reaktion hervorruft. Man läßt bei Zimmertemperatur mehrere Stdn. stehen, saugt ab, wäscht mit verd. Salpetersäure, löst das Nitrat von II in heißem Wasser und fällt mit Ammoniak die freie Nitro-Verbindung II. Aus Alkohol gelbgrüne Prismen vom Schmp. 224–225°; Ausb. 3.4 g.

Statt der reinen Base $C_{36}H_{24}N_6S_2$ kann man auch deren scharf getrocknetes Rohprodukt mit Salpetersäure behandeln. Das salpetersaure Salz der Nitro-Verbindung muß dann erst aus Wasser umkristallisiert werden, bevor diese in Freiheit gesetzt wird.

$C_{18}H_{12}O_2N_4$ (316.1) Ber. C 68.33 H 3.82 N 17.73

Gef. C 68.09 H 3.95 N 17.90 Mol.-Gew. 301.0 (Rast)

Das Nitrat kristallisiert in gelben, abgeschrägten Prismen; in kaltem Wasser ist es schwer löslich.

$C_{18}H_{12}O_2N_4 \cdot HNO_3$ (379.1) Ber. N 18.47 Gef. N 18.57

Oxydation der Nitro-Verbindung II. a) Mit Wasserstoffperoxyd: 5 g der Nitro-Verbindung II wurden mit 60 ccm 10-proz. Wasserstoffperoxyd 3 mal auf ein Drittel eingengt. Es wurde mit Wasser verdünnt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Erkalten kristallisierten farblose Nadeln die bei 160–161° (Zers.) schmolzen. Die Substanz ist mit dem nach der Vorschrift von O. Diels und K. Alder⁴⁾ hergestellten Picolinsäure-N-oxyd nach Analyse, Misch-Schmelzpunkt und Fluoreszenz im UV-Licht identisch. Ausb. 3.5 g oder etwa 1.5 Moll. Picolinsäure-N-oxyd je Mol. Ausgangsprodukt.

b) Mit Kaliumpermanganat: 3 g Nitro-Verbindung wurden in 300 ccm Wasser und wenig Schwefelsäure in üblicher Weise mit 12 g Kaliumpermanganat oxydiert und die Picolinsäure als Kupfersalz ausgeschieden. Ausb. 2.3 g entsprechend etwa 1.5 Moll. Picolinsäure aus 1 Mol. Nitro-Verbindung.

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 505, 125 [1933].