

### 37. Bruno Emmert und Manfred Groll: Die Einwirkung von Schwefel auf ein Gemisch von $\alpha$ -Picolin mit aromatischen Nitro-Verbindungen oder Aminen

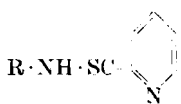
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 8. August 1952)

Wird ein Gemisch von  $\alpha$ -Picolin und aromatischen Nitro- oder Nitroso-Verbindungen oder Aminen mit Schwefel gekocht, so entstehen nach einer neuen Reaktion die noch unbekanntenen Thiopicolinsäure-amide, in manchen Fällen zugleich auch 2-[ $\alpha$ -Pyridyl]-benzthiazole.

Die Entstehung der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Verbindungen kann wohl nur so erklärt werden, daß die Methyl-Gruppe des Picolins durch den Schwefel dehydriert, vielleicht auch geschwefelt wird und derartige reaktionsfähige Zwischenprodukte mit noch unverändertem Picolin reagieren oder sich auch gegenseitig binden bzw. umsetzen.

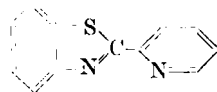
Ist dieser Gedanke richtig, so müssen auch andere Substanzen mit reaktionsfähigen Wasserstoff-Atomen, die dem siedenden Gemisch von Picolin und Schwefel zugesetzt werden, mit solchen Zwischenprodukten reagieren. Als erste Verbindung dieser Art wählten wir *p*-Nitro-toluol wegen seiner recht reaktionsfähigen  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Tatsächlich erhielten wir bei längerem Kochen eines Gemisches der drei genannten Stoffe unter Rückfluß, wobei sich dauernd Schwefelwasserstoff entwickelte, eine schön kristallisierende gelbe Verbindung der Zusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ . Diese war sowohl in starken Säuren als auch in starken Basen löslich. Sie zerfiel bei der Hydrolyse mit Bromwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in *p*-Toluidin und Picolinsäure. Dieses alles deutet darauf hin, daß der neue Stoff als Thiopicolinsäure-*p*-toluidid (I) anzusprechen ist. Der Beweis für diese Auffassung



I: R = (*p*)  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ -

II: R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ -

IV: R = ( $\alpha$ )  $\text{C}_{10}\text{H}_7$ -



III

konnte dadurch erbracht werden, daß die Verbindung durch Oxydation unter Austausch des Schwefel-Atoms gegen ein Sauerstoff-Atom in das von C. Engler<sup>1)</sup> aus den Komponenten hergestellte Picolinsäure-*p*-toluidid überging.

Wurde statt *p*-Nitro-toluol *o*-Nitro-toluol mit  $\alpha$ -Picolin und Schwefel erhitzt, so entstand in analoger Reaktion eine gelbe Verbindung, die bei der Hydrolyse in Schwefelwasserstoff, *o*-Toluidin und Picolinsäure gespalten wurde und sich damit als Thiopicolinsäure-*o*-toluidid (analog I) erwies.

Aus der Bildung von Amidin bei beiden Versuchen konnte als wahrscheinlich geschlossen werden, daß bei der beschriebenen Reaktion die Nitro-Gruppe

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1787 [1894].

zunächst zur Amino-Gruppe reduziert wird und diese dann mit Picolin und Schwefel weiterreagiert. Dann mußte die Reaktion aber auch in einem Gemisch eines aromatischenamins, z. B. *p*-Toluidin, mit  $\alpha$ -Picolin und Schwefel beim Kochen vor sich gehen. Tatsächlich war das der Fall. Es entstand ebenso wie aus *p*-Nitro-toluol Thiopicolinsäure-*p*-toluidid (I).

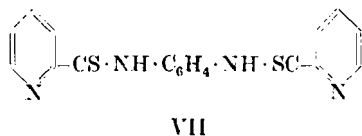
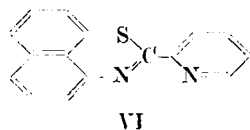
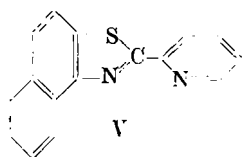
Um ganz sicher zu gehen, daß gegen unsere ursprüngliche Annahme die Methyl-Gruppe des Nitrotoluols bzw. Toluidins zur Reaktion nichts beiträgt, wurden die nächsten Versuche mit Nitrobenzol und Anilin ausgeführt. In beiden Fällen entstand hier eine gelbe Verbindung der Formel  $C_{12}H_{10}N_2S$  und den Eigenschaften des erwarteten Thiopicolinsäure-anilids (II), dessen Hydrolyse zu Picolinsäure, Anilin und Schwefelwasserstoff führte und die Konstitution außer Zweifel setzte.

Bei Nitrobenzol als Ausgangsprodukt entstand neben dem eben genannten Anilid II unerwarteterweise noch eine farblose Base, die zwei Wasserstoff-Atome weniger enthielt ( $C_{12}H_8N_2S$ ) und sich insbesondere durch ihre Alkali-Unlöslichkeit vom Thiopicolinsäure-anilid unterschied, wodurch sie leicht von ihm zu trennen war. Aus dem Fehlen jeden sauren Charakters schlossen wir, daß sie keine SH-Gruppe enthält. Wir dachten daher an das Vorliegen des 2-[ $\alpha$ -Pyridyl]-benzthiazols (III). Gegen Salpetersäure oder Kaliumpermanganat war die Verbindung, wie das Benzthiazol selbst, recht beständig. Die Alkali-Schmelze führte zu Alkalisulfid, war aber sonst nicht aufschlußreich. Dagegen führte Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Phosphor in Übereinstimmung mit der angenommenen Formel zu  $\alpha$ -Picolin, Anilin und Schwefelwasserstoff.

Weiterhin fanden wir, daß sowohl  $\alpha$ -Nitro-naphthalin als auch  $\alpha$ -Amino-naphthalin sich nach der oben besprochenen Reaktion umsetzen. Hier erhielten wir aber aus dem Amin zwei Verbindungen, nämlich gelbes Thiopicolinsäure- $\alpha$ -naphthylamid (IV) und farbloses 2-[ $\alpha$ -Pyridyl]-naphtho-thiazol (V); für die letztgenannte Verbindung wäre u. U. auch die Formel VI in Betracht zu ziehen.  $\alpha$ -Nitro-naphthalin gab dagegen nur 2-[ $\alpha$ -Pyridyl]-naphtho-thiazol (V bzw. VI).

Das gleiche Verfahren auf *p*-Amino-phenol angewendet, gab in verhältnismäßig geringer Ausbeute Thiopicolinsäure-*p*-oxy-anilid.

Interessant war die Frage, wie sich *p*-Nitrilanilin bei der Umsetzung verhält, da es zwei, und zwar verschiedene, reaktionsfähige Gruppen besitzt. Aus dem Reaktionsprodukt



konnte Bis-[thiopicolinsäure]-*p*-phenylendiamid (VII) in verhältnismäßig guter Ausbeute isoliert werden. Die Konstitution wurde durch Hydrolyse zu *p*-Phenylendiamin, Picolinsäure und Schwefelwasserstoff bewiesen.

Da die aromatische Nitro- und Amino-Gruppe der Reaktion zugänglich ist, mußte es wohl auch die Nitroso-Gruppe sein, und tatsächlich wurde aus einem Gemisch von *p*-Nitroso-dimethylanilin,  $\alpha$ -Picolin und Schwefel Thiopicolinsäure-*p*-dimethylamino-anilid gewonnen.

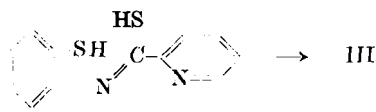
Einen besonders merkwürdigen Verlauf nahm die Reaktion eines sekundären aromatischen Amins, nämlich *N*-Methyl-anilin, im Gemisch mit  $\alpha$ -Picolin und Schwefel. Es konnten zwei Verbindungen isoliert werden, erstens, wie erwartet, Thiopicolinsäure-*N*-methyl-anilid, daneben aber 2-[ $\alpha$ -Pyridyl]-benzthiazol (III), das wir auch vom Nitrobenzol ausgehend erhalten hatten. Die Möglichkeit für dessen Bildung kann am einfachsten durch eine Art Disproportionierung des *N*-Methyl-anilins in Anilin und *N,N*-Dimethyl-anilin, die während der Reaktion teilweise verläuft, erklärt werden, eine Erscheinung, die R. Möhlau und C. W. Krohn<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Schwefel auf *N*-Methyl-anilin ebenfalls beobachteten.

Über den näheren Verlauf obiger Reaktionen können erst weitere Untersuchungen Aufschluß geben. Immerhin läßt sich wohl schon jetzt sagen, daß nur die eingangs angenommenen aus dem Picolin entstehenden Zwischenprodukte die Reaktion bewirken. Nicht aber ist anzunehmen, daß der Schwefel als solcher auf die Amino-Gruppe dehydrierend einwirkt und von dieser Seite reaktionsfähige Zwischenprodukte entstehen. Denn nach Arbeiten von V. Merz und W. Weith<sup>3)</sup>, insbesondere K. H. Hofmann<sup>4)</sup> sowie O. Hinsberg<sup>5)</sup>, entstehen bei Temperaturen zwischen 170 und 180°, die den von uns angewendeten vergleichbar sind, aus Anilin und Schwefel Produkte, wie 4,4'- oder 2,4'-Diamino-diphenylsulfid oder 4,4'-Diamino-diphenyl-disulfid. Es tritt also Kern-Schwefelung des Anilins, nicht aber eine Dehydrierung der Amino-Gruppe ein.

Merkwürdig ist, daß bei unserer Reaktion zwar öfters Harze — insbesondere bei Verwendung von Nitro-Verbindungen —, nicht aber oder wenigstens in nicht leicht nachweisbaren Mengen die in der vorstehenden Arbeit genannten Reaktionsprodukte auftreten. Das bedeutet, daß die Amino-Gruppe, weil reaktionsfähiger, rascher mit den angenommenen Zwischenprodukten aus Picolin und Schwefel reagiert als das Picolin selbst.

Geht man von Nitro-Produkten aus, so dürfte es in der Hauptsache der bei der Reaktion entstehende Schwefelwasserstoff sein, der die Nitro-Gruppe reduziert. Damit stimmt überein, daß bei Reaktionen mit Aminen bedeutend mehr Schwefelwasserstoff entsteht als bei solchen mit Nitro-Produkten. Der Schwefel selbst wirkt unter den gegebenen Bedingungen und Verdünnungen nicht oder höchstens sehr langsam auf die Nitro-Gruppe ein, wie wir uns durch einen entsprechenden Versuch überzeugten, bei dem wir aber an Stelle von Picolin Pyridin verwendeten; es entstand keine Schweflige Säure.

Die Entstehung der Benzthiazole erklären wir so, daß während der Reaktion gelegentlich Kern-Schwefelung<sup>6)</sup> der aromatischen Komponente in *o*-Stellung und zuletzt eine Reaktion nach folgendem Schema eintritt:



Sicher geben auch andere methylierte Pyridine und weitere reaktionsfähige Methyl-Gruppen eine der obigen analoge Reaktion, worüber Untersuchungen begonnen sind.

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 66, 67 [1888].    <sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **4**, 384 [1871].

<sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 2807, 2808 [1894].

<sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1130 [1905], **39**, 2429 [1906].

<sup>6)</sup> Vergl. oben und Anm. <sup>3-5)</sup>.

## Beschreibung der Versuche

Thiopicolinsäure-anilid (II): 90 g *α*-Picolin, 45 g Anilin und 45 g Schwefel wurden zu lebhaftem Sieden erhitzt. Als bald begann eine kontinuierliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Nach 48 Stdn. wurden überschüss. Anilin und Picolin mit Wasserdampf übergetrieben und der Rückstand 2 mal in der Wärme mit 300 ccm etwa 3 *n* KOH ausgezogen. Die Auszüge schieden bei schwachem Ansäuern mit verd. Salzsäure das Thiopicolinsäure-anilid als orangerotes Öl ab, das beim Abkühlen zu einem Kristallkuchen (85 g Rohprodukt) erstarrte. Aus Methanol unter Zusatz von Kohle große, goldgelbe, vierseitige, stumpf pyramidal endende Prismen vom Schmp. 52<sup>o</sup>); Ausb. 75 g. Aus der Mutterlauge konnten durch Einengen noch weitere 8 g weniger reines Produkt erhalten werden. Schon in der Kälte gut löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Äther, etwas weniger in Alkohol.

$C_{12}H_{10}N_2S$  (214.1) Ber. C 67.25 H 4.76 N 13.08 S 14.97

Gef. C 67.28 H 4.65 N 12.84 S 15.29

Das Hydrochlorid wird erhalten durch Versetzen der alkohol. Lösung mit etwas konz. Salzsäure. Orangerote, perlmutterglänzende Blättchen.

Hydrobromid: Orangerote, abgeschrägte Prismen, welche keinen definierten Schmelzpunkt besitzen.

Pikrat: Rote, verwachsene Prismen vom Schmp. 114–115<sup>o</sup>.

Zur Konstitutionsaufklärung wurden 5 g II mit 50 ccm Bromwasserstoffsäure (d 1.38) im Ölbad 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei allmählich alles in Lösung ging und die rote Farbe verschwand; dabei schied sich Schwefelwasserstoff und etwas Schwefel ab. Beim Erkalten kristallisierte das Hydrobromid des Anilins aus. Es wurde als Benzanilid vom Schmp. 163<sup>o</sup> identifiziert. Aus der Mutterlauge konnte die Picolinsäure als charakteristisches Kupfersalz abgeschieden werden.

Thiopicolinsäure-anilid erhält man auch bei etwa 50stdg. Kochen eines Gemisches von *α*-Picolin und Nitrobenzol (1:1 Mol.) mit der 1.5 Moll. entsprechenden Menge Schwefel. Unverändertes *α*-Picolin und Nitrobenzol wurden an der Wasserstrahlpumpe abdestilliert. Bei 200<sup>o</sup> Ölbadtemperatur begann ein dickflüssiges Öl überzugehen; es wurde im Säbelkolben bei 0.4–0.8 Torr bis zu 270<sup>o</sup> weiterdestilliert. Nach nochmaliger Destillation wurde, wie oben, mit Kalilauge versetzt, wobei nur teilweise Lösung eintrat. Dabei ging das Anilid II in Lösung und wurde wie oben isoliert und gereinigt; Ausb. 22 g.

2-[*α*-Pyridyl]-benzthiazol (III): Der in Alkalien unlösliche Rückstand des vorstehenden Versuchs wurde unter Zusatz von Kohle aus Methanol mehrmals umkristallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 133–133.5<sup>o</sup>; Ausb. 12–15 g.

$C_{12}H_8N_2S$  (212.1) Ber. C 67.88 H 3.81 N 13.21 S 15.11

Gef. C 67.97 H 4.06 N 13.09 S 14.87 Mol.-Gew. 238.4 (Rast)

Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur gut löslich in Chloroform, weniger in Benzol, mäßig in Aceton und Äther. Sie kann auch aus Benzin oder Alkohol umkristallisiert werden.

Thiopicolinsäure-*p*-toluidid (I): 100 g *α*-Picolin, 70 g *p*-Nitro-toluol und 30 g Schwefel wurden 24 Stdn. zum Sieden erhitzt und die unveränderten Ausgangsmaterialien mit Wasserdampf entfernt. Die braune Reaktionsmasse wurde 5 mal mit je 300 ccm 12-proz. Salzsäure im siedenden Wasserbad ausgezogen. Beim Erkalten fiel das Hydrochlorid von I in gelben, verfilzten Nadeln aus. I wurde durch Erwärmen mit verd. Ammoniak-Lösung in Freiheit gesetzt und aus 80-proz. Alkohol unter Zusatz von etwas Ammoniak und Kohle umkristallisiert. Gelbe Stäbchen vom Schmp. 99–101<sup>o</sup>. Aus der Mutterlauge konnte durch Wasserezusatz unreineres Produkt erhalten werden. Zur Analyse wurde nochmals umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt keine Änderung zeigte; Ausb. 35 g.

$C_{13}H_{12}N_2S$  (228.1) Ber. C 68.37 H 5.30 N 12.28 S 14.05

Gef. C 68.22 H 5.52 N 12.36 S 14.10

7) Bei allen Thiopicolinsäure-arylamiden geht dem Schmelzen Sinterung voraus.

Will man das Thiopicolinsäure-*p*-toluidid aus *p*-Toluidin gewinnen, so verfährt man entsprechend dem Versuch mit Anilin. Aus 60 g  $\alpha$ -Picolin, 54 g *p*-Toluidin und 32 g Schwefel erhielten wir dabei 36 g des *p*-Toluidids.

Oxydation mit Permanganat: 7 g des Toluidids I wurden in 400 ccm Aceton bei Siedehitze langsam mit 40 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt, bis die Lösung die violette Farbe  $\frac{1}{2}$  Stde. beibehielt. Bei der üblichen Aufarbeitung und Kristallisation aus Äther wurden 2 g Picolinsäure-*p*-toluidid gewonnen. Teils verwachsene Blättchen vom Schmp. 104°.

$C_{13}H_{12}ON_2$  (212.1) Ber. C 73.55 H 5.70 N 13.21 Gef. C 73.16 H 5.62 N 13.43

Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt stimmen mit der nach C. Engler<sup>1)</sup> gewonnenen Verbindung überein.

Thiopicolinsäure-*o*-toluidid: Die Reaktion wurde analog der vorstehenden durch 40stdg. Kochen begonnen; auch wurde zunächst wieder mit Salzsäure in der Hitze ausgezogen. Da aber beim Erkalten kein Hydrochlorid ausfiel, wurde mit Natriumacetat-Lösung versetzt. Die ausfallende plastische Masse wurde nach dem Trocknen i. Vak., schließlich i. Hochvak. destilliert. Der bei 0.2–0.5 Torr zwischen 220 und 290° Ölbadtemperatur übergelende Anteil erstarrte beim Verreiben mit wenig Alkohol zu gelben, vierseitigen, dünnen Prismen, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Ausb. 20 g; Schmp. 68°.

$C_{13}H_{12}N_2S$  (228.1) Ber. C 68.37 H 5.30 N 12.28 S 14.05

Gef. C 68.35 H 5.43 N 12.24 S 14.49

Die Hydrolyse durch Kochen mit Bromwasserstoff gab *o*-Toluidin und Picolinsäure.

Pikrat: Goldgelbe, dünne Blättchen, vom Schmp. 153–155°.

Thiopicolinsäure- $\alpha$ -naphthylamid (IV): 50 g  $\alpha$ -Picolin, 35 g  $\alpha$ -Naphthylamin, 25 g Schwefel (molekulares Verhältnis etwa 2:1:3) wurden 24 Stdn. unter Rückfluß in starkem Sieden gehalten. Das überschüss. Picolin wurde mit Wasserdampf entfernt und dann die Reaktionsmasse mehrere Male mit 200 ccm 20-proz. Kalilauge ausgezogen. Beim schwachen Ansäuern der Lösung fiel das Naphthylamid IV aus. Aus Benzin gelbe, abgeschrägte Prismen vom Schmp. 131–132°; Ausb. 12 g.

$C_{16}H_{12}N_2S$  (264.1) Ber. C 72.67 H 4.57 N 10.60 Gef. C 72.95 H 4.80 N 10.20

2- $[\alpha$ -Pyridyl]-naphtho-thiazol (V bzw. VI): Der in Kalilauge unlösliche Rückstand der im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Umsetzung wurde in 600 ccm heißer verd. Salzsäure aufgenommen. Nach dem Filtrieren und Erkalten schied sich das Hydrochlorid von V bzw. VI als dicker, gelber Kristallbrei aus. Die freie Base wurde daraus durch Verreiben mit verd. Ammoniak-Lösung gewonnen. Nach Ausäthern und Verdunsten des Äthers wurde unter mehrmaligem Zusatz von Tierkohle aus Benzin umkristallisiert. Zur völligen Befreiung von Picolinsäure-naphthylamid mußte nochmals aus heißer alkoholischer Kalilauge mit Wasser gefällt werden. Aus Alkohol kristallisiert V (bzw. VI) in farblosen Prismen vom Schmp. 137–138°; Ausb. 13–14 g.

Das  $\alpha$ -Pyridyl-naphtho-thiazol kann auch durch Kochen von 30 g  $\alpha$ -Nitro-naphthalin, 60 g  $\alpha$ -Picolin und 30 g Schwefel gewonnen werden. Die Aufarbeitung ist ähnlich wie bei dem vorstehenden Versuch, nur bildet sich kaum Thiopicolinsäure-naphthylamid, so daß die Reinigung mit alkohol. Kalilauge wegfallen kann; Ausb. 2.5 g.

$C_{16}H_{10}N_2S$  (262.1) Ber. C 73.24 H 3.85 N 10.69 S 12.23

Gef. C 73.21 H 4.47 N 10.69 S 12.18 Mol.-Gew. 270.4 (Rast)

Thiopicolinsäure-*p*-oxy-anilid: 40 g  $\alpha$ -Picolin, 15 g *p*-Nitro-phenol, 15 g Schwefel wurden 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernung des Picolins mit Wasserdampf wurde der Rückstand mit verd. Kalilauge ausgezogen. Beim schwachen Ansäuern fiel nach längerem Stehen ein dunkles Produkt, das in heißer, 15-proz. Salzsäure gelöst wurde. Nach Einengen schied sich beim Erkalten das Hydrochlorid des Oxyanilids aus. Es wurde in viel heißem Wasser gelöst, mit wenig Ammoniak versetzt, wobei das freie Oxyanilid in gelben, dünnen Prismen ausfiel und aus viel Wasser umkristallisiert den Schmp. 144–145° zeigte; Ausb. 2 g.

$C_{12}H_{10}ON_2S$  (230.1) Ber. C 62.57 H 4.38 N 12.17 S 13.93

Gef. C 62.63 H 4.66 N 11.96 S 14.17

Bis-[thiopicolinsäure]-*p*-phenylendiamid (VII): 60 g Picolin, 50 g *p*-Nitro-anilin und 30 g Schwefel wurden 1 Tag unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde nach Vertreiben des Picolins mit verd. Kalilauge ausgezogen, mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag getrocknet und nun zur Entfernung von Schwefel zunächst mit etwa 100 ccm Schwefelkohlenstoff längere Zeit geschüttelt, was mit nicht unerheblichen Verlusten verbunden war. Das zurückbleibende Diamid VII wurde aus Pyridin umkristallisiert. Gelbe, langgestreckte Prismen vom Schmp. 215°; Ausb. 25 g.

$C_{18}H_{14}N_4S_2$  (350.3) Ber. C 61.67 H 4.03 N 16.00 S 18.30

Gef. C 61.73 H 4.37 N 15.36 S 17.90

Die Löslichkeit in Chloroform, Aceton und Alkohol ist geringer als die des Thiopicolinsäure-anilids.

Zur Hydrolyse wurden 12 g des Amids VII 8 Tage mit 50 ccm Bromwasserstoffsäure gekocht. Diese lange Zeit war wegen der geringen Löslichkeit des entstehenden Hydrobromids nötig. Die immer noch unzersetzten Teile (2 g) wurden mit wenig Wasser ausgezogen und die gesamte Lösung eingeeengt, worauf beim Erkalten sich *p*-Phenylendiamin-dihydrobromid ausschied. Es wurde nach Versetzen mit Natronlauge mit Äther ausgezogen und durch die Farbreaktion mit Brom von C. L. Jackson und D. F. Calkane<sup>6)</sup> identifiziert. Aus dem Filtrat des Hydrobromids konnte Picolinsäure als picolinsäures Kupfer gewonnen werden.

Thiopicolinsäure-*p*-dimethylamino-anilid: 93 g  $\alpha$ -Picolin, 45 g *p*-Nitroso-dimethylanilin und 32 g Schwefel wurden unter Rückfluß erwärmt, worauf bald eine lebhafte Reaktion eintrat, so daß die Flamme für kurze Zeit entfernt werden mußte. Sodann muß noch etwa 20 Stdn. im Ölbad von 180° erhitzt werden. Nach dem Abtreiben des Picolins mit Wasserdampf wurde mehrmals mit 300 ccm 10-proz. Kalilauge heiß ausgezogen. Beim Erkalten schied sich aus der Kalilauge ein Teil des Anilids kristallinisch aus. Der Rest wurde aus der erst salzsauer, dann ammoniakalisch gemachten Mutterlauge ausgeäthert. Das Dimethylaminoanilid kristallisiert aus Benzin in roten, langgestreckten Prismen vom Schmp. 124–125°; Ausb. 10 g.

$C_{14}H_{15}N_3S$  (257.1) Ber. C 65.32 H 5.87 N 16.34 Gef. C 65.51 H 5.91 N 15.99

Eine analog den bisher beschriebenen Hydrolysen durchgeführte Spaltung mit Bromwasserstoffsäure ergab Picolinsäure, die als Kupfersalz identifiziert wurde und *asymm. N.N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin, das durch Dehydrierung zu Wursters Rot nachgewiesen wurde.

Reaktion zwischen  $\alpha$ -Picolin, Methylanilin und Schwefel: 80 g  $\alpha$ -Picolin, 43 g *N*-Methyl-anilin und 32 g Schwefel wurden 20 Stdn. zum Sieden erhitzt und die überschüss. Ausgangsmaterialien durch Destillation i. Vak. sorgfältig entfernt. Dann wurde der Rückstand im Säbelkolben bei 0.4–0.6 Torr fraktioniert und das zwischen 170 und 190° Ölbadtemperatur übergende Öl nochmals destilliert. Das nun zum größten Teil erstarrende Destillat wurde mit wenig kaltem Äther ausgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Dabei fielen 5–8 g des schon früher beschriebenen 2-[ $\alpha$ -Pyridyl]-benzthiazols (III) vom Schmp. 133–133.5° aus.

Eine zweite, von der obigen verschiedene Verbindung, das Thiopicolinsäure-*N*-methyl-anilid, erhielten wir durch Verdünnen der Methanol-Mutterlauge mit viel Wasser als langsam erstarrenden Niederschlag, der mehrmals aus Benzin umkristallisiert wurde. Aus dem im vorstehenden Abschnitt erwähnten äther. Auszug konnten durch Einengen und Abkühlen weitere Mengen des gleichen Stoffes gewonnen werden. Grünstichig gelbe Prismen vom Schmp. 85–86°; Ausb. 10 g.

$C_{13}H_{12}N_2S$  (228.1) Ber. C 68.37 H 5.30 N 12.28 S 14.05

Gef. C 68.81 H 5.54 N 12.17 S 14.36

Entsprechend der Konstitution ist die Substanz in Basen unlöslich, in Säuren leicht löslich.

<sup>6)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2496 [1902].