

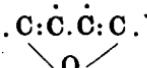
453. M. Guthzeit und W. Epstein: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Dimethylpyrondicarbonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 11. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Paal¹⁾ und Knorr²⁾ wurde vor einiger Zeit nachgewiesen, dass die Diketone von der Formel



und die durch Wasseraustritt daraus entstehenden Furfuranderivate

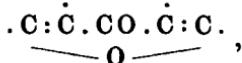


sich ebenso leicht durch Phosphorpentasulfid in Thiophenverbindungen wie durch Ammoniak in Pyrrolkörper überführen lassen.

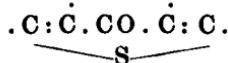
Es war nun von Interesse das Verhalten der Triketone



respective der ihnen entsprechenden Pyronkörper



die mit Ammoniak so leicht Pyridinderivate liefern, gegen Phosphorpentasulfid zu untersuchen. Möglicherweise konnte man hier zu Körpern mit einem aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Schwefelatom gebildeten Ring



gelangen, die bisher nur durch das β -Methylpenthiophen³⁾ vertreten sind.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Conrad studirten wir daher die Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf den vor Kurzem beschriebenen Dimethylpyrondicarbonsäureester⁴⁾.

Erhitzt man ein inniges Gemenge von 6 g Dimethylpyrondicarbon-säureester mit 2.5 g Phosphorpentasulfid im Wasserbade ungefähr eine halbe Stunde, so erhält man eine dunkelbraune Schmelze, die nach dem Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrt. Aus derselben lässt

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2756; XVIII 368, 2251; XIX 553.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2869.

³⁾ Diese Berichte XIX, 3268.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 151.

sich durch siedendes Benzol ein schwefelhaltiges Product extrahiren, das nach dem Verdunsten des Benzols und Auswaschen mit Wasser und wenig Weingeist ein gelbes Pulver darstellt. Dasselbe löst sich in Aether mit himbeerrother Farbe auf und krystallisiert daraus in orangefarbenen Nadeln. Die Analyse ergab, dass ein Sauerstoffatom des Esters durch ein Schwefelatom substituiert war.

Ber. für C ₁₃ H ₁₈ O ₅ S	Gefunden
H 5.63	6.03 pCt.
C 54.93	55.06 »
S 11.27	11.12 »

Der so erhaltene Thiodimethylpyrondicarbonsäureester schmilzt bei 109 — 110°. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, siedendem Alkohol und Benzol. Die für Thiophenverbindungen charakteristischen Färbungen mit Isatin und Phenanthrenchinon zeigt er nicht. Sein Verhalten bei der Verseifung mit Barytwasser entspricht vollkommen dem des Dimethylpyrondicarbonsäureesters, das heißt es entsteht dabei neben Aceton kohlensaures und essigsaurer Baryum; ferner konnte noch nachgewiesen werden Schwefelbaryum und eine geringe Menge eines schwer löslichen, schwefelhaltigen, roth gefärbten Baryumsalzes.

Ueber die Constitution des Thiodimethylpyrondicarbonsäureesters gab sein Verhalten gegen Anilin Aufschluss. Wird 1 g des Esters in 10 g Eisessig gelöst und mit 0.5 g Anilin versetzt, so scheidet sich nach kurzem Erhitzen des Gemenges auf Zusatz von Wasser ein gelber Niederschlag aus — der Thiodimethylphenylpyridindicarbonsäureester. Derselbe wird, nachdem er mehrmals mit Wasser und Aether ausgewaschen ist, durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist in schwefelgelben, feinen, nadelförmigen Krystallen erhalten, welche bei 245° schmelzen.

Ber. für C ₁₉ H ₂₁ O ₄ SN	Gefunden
C 63.51	63.37 pCt.
N 3.90	4.45 »
S 8.91	8.81 »

Den nämlichen Thiodimethylphenylpyridin- oder Thiophenyllutidindicarbonsäureester konnten wir auch nach einem andern Verfahren darstellen. Phenyllutidindicarbonsäureester giebt mit überschüssigem fein gepulvertem Phosphorpentasulfid kurze Zeit im Oelbade auf 140 — 150° erhitzt eine rothbraune Schmelze, welche sich in siedendem Benzol theilweise löst. Der nach Verdunsten des Benzols bleibende Rückstand wird durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist in gelben Krystallnadeln erhalten, die ihrem Aussehen und Schmelzpunkt (246°) nach mit dem Product aus Anilin und Thiodimethylpyrondicarbonsäureester identisch sind.

Eine Schwefelbestimmung ergab 8.90 pCt. Schwefel (berechnet für $C_{19}H_{31}O_4SN$ 8.91 pCt.).

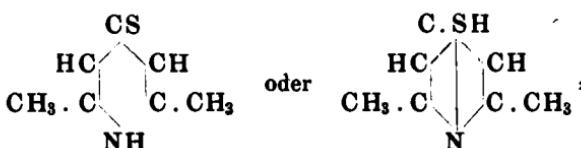
Dadurch ist aber der Beweis geliefert, dass der Dimethylpyron-dicarbonsäureester durch Phosphorpentasulfid nicht in ein Pentio-phenderivat übergeführt wird. Der gewonnene Thioester enthält vielmehr das Schwefelatom entweder in einer Carboxylgruppe oder an Stelle des Sauerstoffes vom Carbonyl des Pyronringes. Um noch hierüber möglichst Gewissheit zu erlangen, wurde versucht, ob auch im Lutidon auf analogem Wege der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt werden könnte.

Ein Gemenge gleicher Gewichtstheile Lutidon und Phosphorpentasulfid wurde bis zur eintretenden Reaction (ca. 160°) rasch auf dem Oelbade erhitzt und die erhaltene rothbraune Schmelze gepulvert und mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure extrahirt. Aus der eingegangten und mit kohlensaurem Natron alkalisch gemachten Lösung schied sich dann das Thiolutidin in schwach gelblichen Nadeln aus.

Ber. für C_7H_9NS	Gefunden
S 23.02	23.00 pCt.

Das Thiolutidin löst sich leicht in heissem Wasser, in kaltem Wasser aber ist es wesentlich schwerer löslich als Lutidon und kann daher von etwa noch beigemengten Spuren des letzteren durch Ummkristallisiren befreit werden. In Alkohol ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Im Capillarrohr erhitzt erwärmt es von 205° ab und verflüssigt sich allmählich zwischen 210 und 215°.

Bei dem Thiolutidin kann über die Stellung des Schwefels kein Zweifel sein. Dasselbe hat die Formel:



und es muss daher wohl auch in den entsprechend erhaltenen Thioestern der Schwefel die Stelle des Carbonylsauerstoffes vertretend angenommen werden, d. h. die Constitution des Thiodimethylpyron-dicarbonsäureesters entspricht dem Schema:

