

Eindunsten zunächst ein Salz ab, welches an seinem Verhalten gegen Zink und Salzsäure, wobei es reichlich Aethylmercaptan entwickelte, als äthylsulfin-saures Salz erkannt wurde<sup>1)</sup>. Aus der Mutterlauge dieses Salzes resultirte benzolsulfin-saures Salz. Dasselbe entsprach der Formel  $(C_6H_5SO_2)_2Zn + 2H_2O$ <sup>2)</sup>. Gefunden wurden 18.8 pCt. Zn und 9.8 pCt.  $H_2O$ , statt resp. 18.7 pCt. und 9.4 pCt., welche die Formel verlangt.

Wenn es erlaubt ist, von dem erörterten Verhalten des Aethylphenyldisulfids einen Schluss zu ziehen auf das Verhalten anderer gemischter Disulfide, unter gleichen Bedingungen, so darf man annehmen, dass diese Verbindungen allgemein bei ihrer Zersetzung durch Kali neben zwei verschiedenen Disulfiden auch zwei verschiedene Sulfin-säuren geben.

#### 44. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Verwandlung des Pyrrols in Pyridinderivate.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Es ist im Laufe der letzten Jahre wiederholt gezeigt worden, dass man aus Pyrrol durch Einwirkung von Chloroform<sup>3)</sup>, Bromoform<sup>4)</sup> und Methylenjodid<sup>5)</sup> zu halogenirten Pyridinabkömmlingen, resp. zum Pyridin gelangen kann. Bis jetzt ist es aber nicht möglich gewesen, dabei die Stellung des fünften Kohlenstoffatoms, welche bei der Pyridinbildung in den Pyrrolkern eintritt, mit Sicherheit zu ermitteln. Es konnte nur mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass bei der Bildung von Chlorpyridin aus Pyrrolkalium und Chloroform das Chlor in erstgenannter Verbindung an jenem Kohlenstoffatom

<sup>1)</sup> Aethylsulfin-saures Zink und benzolsulfin-saures Zink lassen sich sehr leicht auch durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure unterscheiden. Letzteres giebt, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, die bekannte indigblaue oder violettblaue Reaction, ersteres erleidet durch die Säure höchstens eine schmutzigrüne Färbung, wenn man sehr stark erhitzt.

<sup>2)</sup> Uebereinstimmend mit den früheren Angaben von Otto. Kalle beschreibt das Salz als wasserfrei.

<sup>3)</sup> Siehe Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XIV, 1153.

<sup>4)</sup> Siehe Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XV, 1172.

<sup>5)</sup> Siehe Dennstedt und Zimmermann, diese Berichte XVIII, 3316.

gebunden bleibt, das aus dem Chloroform stammt, weil man dasselbe Chlorpyridin auch mit dem Tetrachlorkohlenstoff erhält.

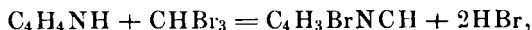
Die Reaction wäre daher durch die Gleichung:



auszudrücken.

Zur Erklärung dieser merkwürdigen Synthese wurde dem neu eingetretenen Kohlenstoffatom im Pyridinring entweder die Ortho- oder die Parastellung zugewiesen, unter der Annahme, dass es auch mit dem Stickstoff direct verbunden wäre. Dieselbe fand darin hauptsächlich ihre Stütze, dass die Reaction nur mit Hülfe der Kaliumverbindung des Pyrrols möglich schien, ist aber überflüssig geworden seit man weiss, dass Chlorpyridin und Brompyridin eben so gut aus Pyrrol und Natriumalkoholat entstehen<sup>1)</sup>.

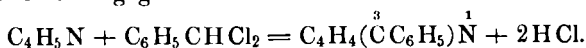
Die ursprüngliche Deutung der Pyridinbildung aus Pyrrol, welche scheinbar durch die Schiff'sche Pyrrolformel ihre ungezwungenste Versinnlichung fand, wurde jedoch am meisten durch die Beobachtung Weidel's<sup>2)</sup> erschüttert, welcher zeigte, dass das Hofmann'sche Brompyridin, das mit dem aus Pyrrol erhaltenen identisch ist, als Metabrompyridin betrachtet werden muss<sup>3)</sup>. Unter solchen Umständen schien uns eine neue Bearbeitung dieser Frage nothwendig, da die Thatsache, dass das aus Pyrrol erhaltene Brompyridin eine Meta-Verbindung ist, nicht ausreicht, um auch die Stellung des Kohlenstoffs zu bestimmen, weil die Abspaltung von Bromwasserstoff nach der Gleichung:



nicht undenkbar ist.

Wir haben daher versucht das Pyrrol mit Hülfe von Benzalchlorid in ein Phenylpyridin zu verwandeln. In diesem Falle da eine Trennung des Phenyls von der Methylgruppe höchst unwahrscheinlich ist, kann man aus der Stellung des Phenyls jene des vom Pyrrolkern aufgenommenen Kohlenstoffatoms erkennen.

Wir wollen gleich anführen, dass die Reaction wirklich in dem erwarteten Sinne verläuft und dass dabei Metaphenylpyridin nach folgender Gleichung gebildet wird:



Zur Darstellung des  $\beta$ -Phenylpyridins wurde Pyrrol, mit Benzalchlorid und Natriumalkoholat in ungefähr molecularen Mengen gemischt, durch 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 160—170° erhitzt. Auf je 5 g Pyrrol wurden 12 g Benzalchlorid und 3.5 g Natrium, in 50 cm absolutem Alkohol gelöst, verwendet. Der Röhreninhalt bestand nach

<sup>1)</sup> Siehe Ciamician und Silber, diese Berichte XVIII, 721.

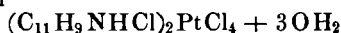
<sup>2)</sup> Siehe Monatsh. für Chem. VI, 664.

<sup>3)</sup> Siehe auch Ciamician, diese Berichte XIX, Ref. 554.

dem Erhitzen aus einer dunkelbraunen Flüssigkeit und aus krystallinischen Krusten von ausgeschiedenem Chlornatrium. Beim Oeffnen der Röhren bemerkt man einen eigenthümlichen entfernt pyridinähnlichen Geruch, welcher beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure verschwindet, während der Geruch nach Bittermandelöl hervortritt. Die angesäuerte Flüssigkeit wurde im Dampfstrome destillirt, um den Alkohol und die nicht basischen Bestandtheile, die wir nicht weiter untersucht haben, zu entfernen. Die im Destillationskolben hinterbleibende Lösung wurde von einer darin unlöslichen, schwarzen, harzartigen Masse abgossen und letztere wiederholt mit verdünnter, kochender Schwefelsäure ausgezogen. Die vereinigten sauren Flüssigkeiten wurden auf dem Wasserbade eingeeengt, filtrirt, mit überschüssigem Alkali versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdampfen der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt ein gelb gefärbtes, schweres Oel von einem an Pyridin und Diphenylamin erinnernden Geruch, welches zur Darstellung der Platindoppelverbindung und des Pikrates in zwei Theile getheilt wurde.

Die salzsaure Lösung der erhaltenen Base giebt beim Behandeln mit Platinchlorid eine licht orangegegelb gefärbte Fällung, welche aus siedender verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde. Beim Abkühlen scheiden sich lange, ebensogefärbte, feine Nadeln aus, die über Chlorcalcium getrocknet 3 Moleküle Wasser enthalten, die bei 100° vollständig entweichen.

Das Platindoppelsalz hat die für die Formel:



geforderte Zusammensetzung.

	Gefunden		Berechnet	
			für $(C_{11}H_9NHCl)_2PtCl_4 + 3OH_2$	
OH <sub>2</sub>	7.03	6.91		7.00 pCt.
			Ber. für $(C_{11}H_9NHCl)_2PtCl_4$	
C	36.53	36.57	—	36.66 pCt.
H	3.13	2.82	—	2.32 »
Pt	—	—	26.97	27.08 »

Die Base ist also wirklich ein Phenylpyridin ( $C_6H_5 \cdot C_5H_4N$ ).

Die andere Portion der freien Base wurde in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Man erhält sofort eine voluminöse gelbe Fällung, die aus siedendem Alkohol wiederholt umkrystallisirt wurde. Beim Abkühlen scheidet sich die Doppelverbindung in der Regel in kugeligen Krystallaggregaten, aus feinen, weichen Nadeln bestehend, ab, welche alsbald die ganze Flüssigkeit in einen steifen Brei verwandeln. Der Schmelzpunkt des Pikrats wurde bei 162—163° gefunden.

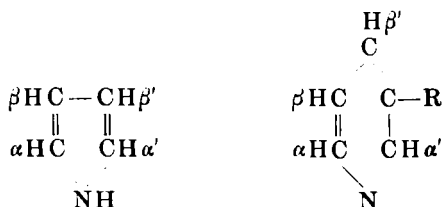
Die Eigenschaften der von uns erhaltenen Base stimmen vollkommen mit jenen des von Skraup entdeckten  $\beta$ -Phenylpyridins

überein<sup>1)</sup>. Das  $\beta$ -Phenylpyridin giebt auch eine in feinen licht orangefarbenen Nadeln mit drei Molekülen Wasser krystallisirende Doppelverbindung und ein bei  $161^{\circ}$ — $163.5^{\circ}$  schmelzendes, in feinen gelben Nadeln krystallisirendes Pikrat.

Obwohl die Identität unserer Verbindung mit dem  $\beta$ -Phenylpyridin durch die mitgetheilten Versuche schon genügend erwiesen ist, so freut es uns doch, durch die Freundlichkeit des Hrn. Prof. Skraup in der Lage gewesen zu sein, durch den directen Vergleich der auf verschiedenem Wege dargestellten Substanzen jeden Zweifel über ihre Identität zu beseitigen. Hrn. Prof. Skraup, welcher die grosse Güte gehabt hat, uns eine Probe des von ihm aus dem  $\beta$ -Naphtochinolin dargestellten  $\beta$ -Phenylpyridins zu übersenden, sprechen wir unseren herzlichsten Dank aus.

Aus dem bisher mitgetheilten geht somit hervor, dass das Brompyridin und des Phenylpyridin, die aus dem Pyrrol erhalten werden, Meta-Verbindungen sind. Man ist unter solchen Umständen daher wohl berechtigt anzunehmen, dass bei der Pyridinringbildung aus dem Pyrrol das fünfte neu aufgenommene Kohlenstoffatom in die Metastellung eintritt. Dadurch ist aber auch der letzte Grund die R. Schiff'sche Pyrrolformel der Baeyer'schen vorzuziehen beseitigt, da einer der wichtigsten Gründe, weshalb der Eine<sup>2)</sup> von uns die erstgenannte Formel gänzlich zu verwerfen sich nicht entschliessen konnte, eben die Leichtigkeit war, mit welcher dieselbe die Pyridinbildung versinnlichte, bei der Annahme, dass das eingetretene Kohlenstoffatom in der Parastellung sich befinden würde.

Die Pyridinbildung aus Pyrrol ist nach der Baeyer'schen Formel nun so zu deuten, dass der Eintritt des fünften Kohlenstoffatoms unter Loslösung der einen doppelten Bindung erfolgt:



<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 4, 456.

<sup>2)</sup> Ciamician, Gazz. chim. ital. 16, 46—63 und im Auszuge diese Berichte XIX, 550.

<sup>3)</sup> Siehe Ciamician und Dennstedt, Diese Berichte XIV, 1341 und Dennstedt und Zimmermann ebendasselbst XIX, 2189.

Auf diese Weise wird es auch leicht verständlich, dass man aus den am Kohlenstoff alkylirten Pyrrolderivaten sowohl der Stellung  $\alpha$  als auch der Stellung  $\beta$ , durch Erhitzen mit Salzsäure Pyridinderivate erhalten kann, und dass sich solche aus den am Stickstoff alkylirten Pyrrolen nicht bilden können.

Roma, Istituto Chimico, 21. Januar 1887.

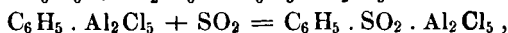
#### 45. Charles E. Colby und C. S. Mc. Loughlin: Ueber die Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Benzol.

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

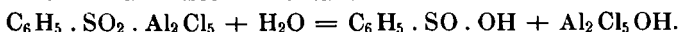
Wenn man Benzol mit Schwefelsäureanhydrid behandelt, so wird ein Molekül Wasser eliminirt und eine Verbindung erzeugt, welche die Gruppe  $(SO_2)''$  mit zwei Phenylradicalen verbunden enthält. Dieser Körper, zuerst von Mitscherlich <sup>1)</sup> dargestellt, erhielt von ihm den Namen Sulfobenzid; spätere Forscher gaben ihm den Namen Diphenylsulfon.

Es schien den Verfassern möglich zu sein, dass eine ähnliche Reaction zu bewirken wäre zwischen Benzol und Schwefligsäureanhydrid, durch welche ein Körper entstehen würde, welcher die Gruppe  $(SO)''$  mit zwei Phenylradicalen verbunden enthalte.

Friedel und Crafts <sup>2)</sup> fanden, dass eine Mischung von Benzol und Chloraluminium Schwefligsäureanhydrid mit grosser Energie absorbirten, wobei Benzolsulfinsäure entstand. Sie erklärten die Reaction folgendermaassen:



nach Zusatz von Wasser erhielten sie Benzolsulfinsäure:



Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Experimente gingen wir folgendermaassen zu Werke:

100 g Benzol und 35 g Chloraluminium wurden in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war, auf einem Wasserbad erhitzt und ein Strom Schwefligsäureanhydrid mittelst einer Röhre, welche unter die Oberfläche des Benzols tauchte, eingeleitet. Die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 12, 208.

<sup>2)</sup> Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. Giessen 1878, S. 739.