

unter starker Dunkelfärbung über, destilliert aber unersetzt bei 116—118° und 6 mm Druck. Es ist das erwartete Phenpentiazol, C₈H₇NS.

0.1090 g Sbst.: 8.75 ccm N (16°, 758 mm).

C₈H₇NS. Ber. N 9.40. Gef. N 9.36.

Die Base ist hellgelb, dickflüssig, riecht chinolin-ähnlich, löst sich merklich in Wasser, leicht in Säuren. An der Luft oder im Exsiccator verwandelt sie sich allmählich in ein zähes braunes Harz, das sich nicht mehr völlig in Wasser löst. Im Vakuum blieb sie selbst nach Monaten unverändert.

Das Goldsalz C₈H₇NS, HAuCl₄ bildet einen citronengelben Brei feiner Nadeln.

0.5257 g Sbst. (vakuumtr.): 0.2108 g Au.

C₈H₇NSAuCl₄. Ber. Au 39.52. Gef. Au 40.10.

Das Chromat (C₈H₇NS)₂H₂Cr₂O₇ fällt in gelben, flachen, zugespitzten Nadeln aus der salzauren Lösung durch Kaliumbichromat aus.

0.1219 g Sbst. (vakuumr.): 0.0853 g Cr₂O₃.

C₁₆H₁₆N₂S₂Cr₂O₇. Ber. Cr 19.26. Gef. Cr 19.81.

Das Chloroplatinat erscheint als hellbräunliches Pulver und schmilzt bei 156—157° unter Tiefrotfärbung.

Das Pikrat C₈H₇NS, C₆H₃N₃O₇ krystallisiert aus der warmen alkoholischen Lösung der Komponenten in langen, flachen, zugespitzten Nadeln vom Schmp. 181.5—186°.

0.1685 g Sbst.: 0.2734 g CO₂, 0.0419 g H₂O.

C₁₄H₁₀N₄O₇S. Ber. C 44.44, H 2.65.

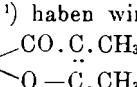
Gef. » 44.25, » 2.76.

Hrn. Dr. Eugen Immendorfer, der mich bei dieser Untersuchung aufs beste unterstützt hat, bin ich zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

108. H. Simonis und Alfred Elias:

Über die Restaffinitäten in Benzopyronen. II. Doppelverbindungen des 2.3-Dimethyl-4-thiochromons.

(Eingegangen am 7. April 1916.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir zeigen können, daß das 2.3-Dimethyl-chromon, C₆H₄CO.C.CH₃ nicht nur mit den Halogenwasserstoffsäuren, sondern auch mit anderen Säuren, ferner mit einer ganzen Reihe neutraler Metallsalze und schließlich sogar mit

¹⁾ B. 48, 1499 [1915].

Basen wie Anilin zusammengesetzte Verbindungen zu liefern imstande ist. Die Versuchsergebnisse sind inzwischen durch entsprechende bei einigen Trimethyl-chromonen¹⁾ auf Veranlassung des einen von uns durch v. Rechenberg²⁾ gelestigt und erweitert worden. Bezuglich der älteren Literatur haben wir eine beiläufige Angabe in unserer ersten Abhandlung³⁾ dahin richtig zu stellen, daß Gomberg und Cone in einer ihrer Publikationen⁴⁾ (unter dem Titel »Über Triphenylmethyle) auch einige Halogenhydrate und Metalldoppelsalze des einfachen Chromons, $C_9H_6O_2$, beschrieben haben, nämlich das Hydrochlorid, $C_9H_6O_2 \cdot HCl$ und -bromid, $C_9H_6O_2 \cdot HBr$, das Zink- und Quecksilberchlorid-Doppelsalz und das Chlorhydrat des ersteren von der ungewöhnlichen Zusammensetzung ($C_9H_6O_2 \cdot HCl)_3 \cdot ZnCl_2$. Die Autoren konnten feststellen, daß die Salze des Benzo- γ -pyrons sich bei einer viel tieferen Temperatur spalten, als diejenigen des Dimethyl- γ -pyrons. Das feste Hydrochlorid gibt bei 50° die Salzsäure ab, in benzolischer Suspension schon bei Zimmertemperatur, wenn Luft durch erstere geleitet wird — eine Zersetzung, die also nicht auf Hydrolyse beruht, und deren Art von Vorländer »Addenden-Dissoziation« benannt wurde. Im Gegensatz zu den Anschauungen anderer Forscher vertreten Gomberg und Cone die Ansicht, daß die Additionsfähigkeit der Pyrone nicht durch das typische Sauerstoffringglied, sondern durch den Ketoncharakter, also die Gegenwart von Carbonyl bedingt sei, daß das Brückensauerstoffatom nur verstärkend auf die Aktivität des Carbonyls einwirke und den Additionsprodukten kein salzartiger Charakter zukomme⁵⁾.

Auf diese Frage konnten vielleicht die Untersuchungen entsprechender Art bei den 4-Thio-chromonen (vergl. die Formel I), wie solche von Simonis und Rosenberg⁶⁾ aufgefunden wurden, einiges Licht werfen. Bei diesen sind ja die beiden als aktiv in Betracht kommenden Atome nicht wie bei den Chromonen identischer Elementarnatur, sondern verschieden, wenn auch in ihrer Wirkung

¹⁾ Petschek, Simonis und Lehmann, B. **46**, 2019 [1913] und **47**, 695 [1914].

²⁾ H. A. Freiherr v. Rechenberg: Über die Restaffinitäten in den Trimethylchromonen und die dadurch bedingten Metallsalz-Additionsprodukte. Dissertation, Berlin Univers. 1916.

³⁾ B. **48**, 1503 Abs. 3 [1916]. ⁴⁾ A. **376**, 228 [1910].

⁵⁾ Dieser Ansicht widerspricht ein neuerer Befund von Rördam (Am. Soc. **37**, 557, C. **1915**, II, 28), der aus den Ergebnissen der Dissoziationsbestimmungen heraus nachgewiesen hat, daß in dem Dimethylpyron-hydrochlorid ein wirkliches Salz — also kein Halohydrin — vorliegt.

⁶⁾ B. **47**, 1232 [1914].

voraussichtlich ähnlich. Bei den additionellen Verbindungen müßte es sich im einen Falle (Addition an das *O*-Ringglied) um Oxoniumverbindungen und im anderen (Addition an die CS-Gruppe) um Sulfoniumverbindungen handeln.

Daß das Dimethyl-thiochromon, (I) $C_6H_4\begin{array}{c} \text{CS} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$, zur

Bildung von Doppelverbindungen mit einer Reihe von Metallsalzen und mit primären aromatischen Basen in gleicher Weise, wie das ungeschwefelte Analoge befähigt ist, wird in der vorliegenden Abhandlung gezeigt werden. Als ein in mehrfacher Beziehung wesentlicher Unterschied der Thioverbindung gegenüber dem schwefelfreien Dimethylchromon war das Unvermögen des ersteren festzustellen, mit rauchenden Halogenwasserstoff-säuren Chlorhydrate zu liefern.

Das Dimethylthiochromon ist gefärbt und es teilt diese Eigenschaft auch seinen Doppelverbindungen mit. Die Färbungen steigern sich aber teilweise zu solcher Intensität, daß in diesen Fällen zweifellos Charakterwechsel infolge Atom- und Bindungsverschiebungen im Molekül anzunehmen sind.

Bei der Bearbeitung macht sich die etwas labilere Form des Dimethylthiochromons bemerkbar. Es löst sich übrigens in Alkohol, Äther und Eisessig bedeutend schwerer als das Dimethylchromon. 25-proz. Salzsäure löst gar nicht, rauchende Salzsäure — das für unsere Zwecke geeignete Lösungsmittel — nur schwer und nach Anwärmen. Hierbei bleibt bei nicht genügend gereinigtem Material zuweilen freigewordener Persulfid-Schwefel ungelöst. (Von diesem wurde dann gegebenenfalls durch einen Gooch-Tiegel abfiltriert.) Beim starken Abkühlen der salzauren Lösung zeigte es sich, daß das Dimethylthiochromon als solches in roten Nadeln (die scharf bei 120° schmelzen und frei von Chlor sind) wieder ausfällt, daß also ein Chlorhydrat desselben auf diese Weise nicht zu erhalten ist¹⁾. Dieses Unvermögen spiegelt sich auch in den Zusammensetzungen der additionellen Metallsalzverbindungen, falls sie aus rauchender Salzsäure erhalten wurden, wider: die bei den schwefelfreien Isologen beobachteten angelagerten Chlorwasserstoffmoleküle fallen den Analysen gemäß bei den schwefelhaltigen in überwiegender Zahl fort; bei den beobachteten Ausnahmen dürften die angedeuteten Atomverschiebungen die Ursache sein.

¹⁾ Man vergl. hierzu unsere Ausführungen bezügl. des isomeren 1-Thiodimethyl-chromons (B. 49, 775 [1916]). Dieses bildet bei der gleichen Behandlung ein Chlorhydrat der Formel $(C_{11}H_{10}OS)_2 \cdot HCl + 2H_2O$. Für die Bildung solcher Chlorhydrate aus rauchender Salzsäure ist demnach die intakte CO-Gruppe im Pyronring Bedingung.

Das mit Kupferpulver in Benzollösung gekochte Dimethylthiochromon ist frei von ungebundenem Schwefel und löst sich in warmer Salzsäure ($D = 1.19$) klar auf. Dennoch schien es erforderlich, zu untersuchen, ob die starke Salzsäure in der Siedehitze oder auch bei längerem Digerieren in mäßiger Wärme nicht auf Dimethylthiochromon unter Eliminierung des Schwefels hydrolysierend wirke. In diesem Falle könnte — neben Schwefel — durch Bildung von Schwefelwasserstoff in der Lösung bei der Darstellung von Gold- oder Platin-Doppelverbindungen (also solchen mit Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe) sich das betreffende Metallsulfid als unerwünschtes Nebenprodukt ausscheiden.

Um dies zu entscheiden, wurden 2 g Dimethylthiochromon mit 10 g rauchender Salzsäure im Rohr 2 Stunden auf 100° erhitzt. Vor dem Öffnen wurde das Rohr stark abgekühlt. Die beim Abbrechen der Capillare entweichenden Gase zeigten nur schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Aus der roten Lösung, die nur ganz wenige Flocken ausgeschiedenen Schwefels enthielt, krystallisierte nach dem Versetzen mit Wasser nahezu die Gesamtmenge des Thiochromons unverändert aus. Eine wesentliche Einwirkung hatte also trotz der verschärften Bedingungen nicht stattgefunden.

Diese Festigkeit des Schwefels im Thiodimethylchromon erklärt auch die überraschende Beobachtung, daß verdünntes Alkali bei kurzem Kochen nicht imstande ist, der Verbindung das Schwefelatom zu entziehen. Rauchende Bromwasserstoffsäure löst das Thiodimethylchromon überaus leicht. Die Lösung ist dunkelrot; auch bei starkem Abkühlen scheidet sie kein festes Hydrobromid aus. Dieses Verhalten ist nicht etwa auf die hydrolysierende Wirkung des Wassers zurückzuführen, denn auch beim Einleiten von trockenem Chlor- oder Bromwasserstoff in eine Chloroformlösung des Dimethylthiochromons war die Isolierung eines festen Halogenhydrats nicht zu erreichen.

Dimethyl-4-thiochromon-Quecksilberchlorid-Doppelverbindungen.

Das Dimethylthiochromon konnte mit Quecksilberchlorid sowohl in rauchender Salzsäure als auch in absolutem Äther oder Alkohol und Eisessig kombiniert werden.

Bis-dimethyl-thiochromon-Quecksilberchlorid, [$C_{11}H_{10}OS_2$]₂, $HgCl_2$.

Gleiche Teile Dimethylthiochromon und Sublimat wurden in den erforderlichen Mengen rauchender Salzsäure gelöst, die Lösungen vereinigt und schwach erwärmt. Beim Erkalten krystallisierten prachtvoll goldglänzende Tafeln aus. Die Analysen ergaben für diese die Zusammensetzung ($C_{11}H_{10}OS_2$)₂, $HgCl_2$, die mit dem analogen schwefelfreien Oxoniumprodukte übereinstimmt — bis auf das fehlende Molekül Chlorwasserstoff.

0.2040 g Sbst.: 0.1426 g BaSO₄, 0.0741 g HgS. — 0.1696 g Sbst.: 0.0711 g AgCl.

(C₁₁H₁₀OS)₂, HgCl₂. Ber. S 9.85, Hg 30.72, Cl 10.89.

Gef. » 9.60, » 31.28, » 10.37.

Die Substanz färbt sich im Capillarrohr bei etwa 135° dunkel und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Sie löst sich in absolutem Alkohol, Chloroform und Äther, indem sie der Lösung eine rote Farbe erteilt. Diese ist durch Freiwerden von Dimethylthiochromon bedingt, indem Übergang in die folgende Quecksilberchlorid-Doppelverbindung stattfindet. Wasser und 90-prozentiger Alkohol werden nicht rot, sondern schwach grün gefärbt und eine vollkommene Lösung wird nicht erzielt.

Versetzt man dagegen eine ätherische oder absolut-alkoholische Lösung von Thiodimethylchromon mit einer ebensolchen von Quecksilberchlorid, so scheidet sich spontan eine gelbe grünstichige Fällung aus, die nach einigem Stehen eine prächtig grüne Farbe annimmt.

Dimethyl-thiochromon-Quecksilberchlorid, C₁₁H₁₀OS, HgCl₂.

Vereinigt man in obiger Weise molekulare Mengen der Komponenten, so erhält man eine quantitative Ausbeute an dieser Substanz und die Mutterlauge ist völlig farblos. Die Additionsverbindung bildet grüne krystallinische Körner, die in den meisten Lösungsmitteln unlöslich und vollkommen geruchlos sind. Aus der wäßrigen Suspension wird durch Schwefelwasserstoff Quecksilbersulfid ausgefällt.

0.1725 g Sbst.: 0.0873 g HgS. — 0.1711 g Sbst.: 0.1057 g AgCl.

C₁₁H₁₀OS, HgCl₂. Ber. Hg 43.38, Cl 15.38.

Gef. » 43.59, » 15.27.

Durch Kochen der Substanz mit konzentrierter Salzsäure verändert sie sich und geht in die zuerst beschriebene Quecksilberchloriddoppelverbindung über.

Auch hier bestätigt sich also die Beobachtung, daß in neutralen Lösungsmitteln ein anderes Produkt entsteht wie in stark sauren. Eisessig verhält sich in dieser Beziehung wie ein neutrales Lösungsmittel; denn bei einem diesbezüglichen Versuche wurde das zuletzt beschriebene äquimolekular zusammengesetzte Produkt erhalten.

Dimethyl-thiochromon-Kupferchlorür, (C₁₁H₁₀OS)₂, Cu₂Cl₂.

0.275 g Kupferchlorür werden in möglichst wenig kalter rauchender Salzsäure gelöst und 0.5 g Dimethylthiochromon im gleichen Lösungsmittel zugefügt. Schon nach wenigen Sekunden scheidet sich ein feiner krystallinischer Niederschlag ab. Nach dem Abtrennen mittels Platinkonus und Trocknen auf Ton stellt er eine graphitähn-

liche, sammetschwarze Masse dar. Unter dem Mikroskop erkennt man rhombische Blättchen von starkem Lichtglanz auf den spiegelnden Flächen. Die Analysensubstanz wurde im Vakuum über Ätzkali bis zur Konstanz getrocknet.

0.1920 g Sbst.: 0.0940 g AgCl, 0.1622 g BaSO₄. — 0.1211 g Sbst.: 0.0323 g CuO. (Aбраuchen mit Schwefelsäure).

(C₁₁H₁₀OS)₂, Cu₂Cl₂. Ber. Cl 12.26, S 11.10, Cu 21.90.
Gef. » 12.12, » 11.61, » 21.31.

Die Substanz zeigt den Schmp. 204°. Sie löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur unter Zersetzung und konnte deshalb nicht umkristallisiert werden.

Dimethyl-thiochromon-Platinchlorid, (C₁₁H₁₀OS)₂, PtCl₄.

Beim Vereinigen filtrierter Lösungen von Platintetrachlorid und Dimethylthiochromon in rauchender Salzsäure scheidet sich eine braune Krystallmasse ab. Die abgenutzte, lufttrockne Substanz ist schwarzbraun. Sie hat keinen Schmelzpunkt und sintert bei 165° zusammen. Nach dem Trocknen auf 100° spielt die Farbe nach dunkelgrün hinüber. Die Analysen ergaben obige Zusammensetzung.

0.1230 g Sbst.: 0.0795 g BaSO₄¹⁾. — 0.1278 g Sbst.: 0.0343 g Pt²⁾. — 0.1812 g Sbst.: 0.1435 g AgCl, 0.1135 g BaSO₄, 0.0487 Pt³⁾.

(C₁₁H₁₀OS)₂, PtCl₄. Ber. S 8.95, Pt 27.20, Cl 19.78.
Gef. » 8.87, » 26.81.
» 8.60, » 26.90, » 19.59.

(Die der schwefelfreien Verbindung⁴⁾ analog zusammengestellte Formel C₁₁H₁₀OS]₂, H₂PtCl₆ + 2H₂O verlangt 7.76% S, 23.60% Pt, 25.77% Cl.)

Während die Substanz gegen kaltes Wasser unempfindlich zu sein scheint, tritt mit heißem Wasser teilweise Zersetzung ein. Eine glatte Spaltung in die Komponenten findet aber nicht statt, da dem Reaktionsgemisch mit Äther kein Dimethylthiochromon entzogen werden kann.

Dimethyl-thiochromon Wismutrijodid, C₁₁H₁₀OS, (BiJ₃)₂.

Die Abscheidung dieser Verbindung trat beim Vereinigen der Lösungen der Komponenten in rauchender Salzsäure sofort ein. Die

¹⁾ Vom ungelösten Platin wurde vor dem Fällen der Schwefelsäure abfiltriert und auch das Bariumsulfat mit Königswasser ausgewaschen.

²⁾ Durch Aбраuchen der Substanz.

³⁾ Die Bestimmung wurde in einer (nach Carius bei Gegenwart von Silbernitrat aufgeschlossenen) Portion durchgeführt. Das ungelöste AgCl + Pt wurde abfiltriert und ersteres durch Lösen in Ammoniak vom Pt getrennt. Im Filtrat vom AgCl + Pt wurde mit Bariumnitrat die Schwefelsäure ausgefällt

⁴⁾ B. 48, 1513 [1915].

Verbindung bildet schöne, carminrote, feine Nadelchen vom Schmp. 192° nach teilweiser Zersetzung von 170° an. Ihre Zusammensetzung ist insofern ungewöhnlich, als auf 1 Mol. des Thiochromons zwei Mol. Wismuttrijodid kommen, was durch folgende Analysen belegt wurde:

0.2027 g Sbst.: 0.2102 g AgJ, 0.0340 g BaSO₄, 0.0752 g Bi₂S₃.
 $C_{11}H_{10}OS, (BiJ_3)_2$ (1367.8). Ber. J 55.67, S 2.35, Bi 30.41.
 Gef. » 56.05, » 2.30, » 30.12.

Die Substanz ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in rauchender Salzsäure, nur unter Zersetzung löslich.

Dimethyl-thiochromon-Goldchlorid-Doppelverbindungen.

Aus vereinigten ätherischen Lösungen der beiden Komponenten scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen mit Äther und Trocknen fast schwarz aussieht. Diese Substanz schmilzt bei 76° unter Zersetzung zu einem violettschwarzen Teer. Der Analyse zufolge liegt hier die aus gleichen Molekülen der Komponenten zusammengesetzte Verbindung $C_{11}H_{10}OSAuCl_3$ vor.

0.1611 g Sbst.: 0.0649 g Au.
 $C_{11}H_{10}OSAuCl_3$. Ber. Au 40.0. Gef. Au 40.3.

Die Verbindung ist nur unter Zersetzung löslich. Beim Kochen mit absolutem Alkohol wandelt sie sich in dunkelgrüne Flocken vom Zersetzungspunkt 158° um.

Läßt man die Vereinigung von Goldchlorid und Dimethylthiochromon in salzsaurer Lösung vor sich gehen, so erhält man eine hellbraune, amorphe Fällung anderer Zusammensetzung, die nach dem Auswaschen mit Salzsäure und Trocknen etwas nachdunkelt und unscharf bei etwa 120—130° schmilzt.

0.1948 g Sbst.: 0.0652 g Au.
 $[C_{11}H_{10}OS]_3 2AuCl_3$. Ber. Au 33.51. Gef. Au 33.47.

Dimethyl-thiochromon-Uranylchlorid,

$$[C_{11}H_{10}OS]_2 UO_2 Cl_2 + 2HCl.$$

Den Analysen zufolge muß dieses Additionsprodukt ausnahmsweise mit 2 Mol. Salzsäure ausfallen. Es scheidet sich nach dem Zusammengießen der salzsauren Lösungen (von Uranylchlorid und Dimethylthiochromon) als krystallisierte rosafarbige Masse ab. Diese wurde im Vakuumexsiccator über Alkali getrocknet. Die Substanz ist gegen Feuchtigkeit empfindlich. Schmp. 118°.

0.1960 g Sbst.: 0.1424 g AgCl — 0.1552 g Sbst.: 0.0552 g U₃O₈.
 $(C_{11}H_{10}OS)_2 UO_2 Cl_2 + 2HCl$ (794.3). Ber. Cl 17.85, U 30.03.
 Gef. » 17.97, » 30.17.

Die Formulierung ohne die beiden HCl verlangt nur 9.82 % Cl; die Formel $C_{11}H_{10}OS(UO_2Cl_2)_2$ zwar 16.24 % Cl, aber 54.6 % U.

Dimethyl-thiochromon-Ferrichlorid, $C_{11}H_{10}OS, FeCl_3, HCl$.

Die Ferrichlorid-Doppelverbindungen werden zuweilen aus praktischen Gründen bevorzugt, da sie sowohl einerseits schwer löslich, als auch farbig, gut krystallisiert und angenehm analysierbar sind.

1 g Dimethylthiochromon wurde in rauchender Salzsäure gelöst, die Lösung zur Reinigung durch einen Goochtiegel geschickt und zu einer Lösung von 1 g Ferrichlorid in rauchender Salzsäure unter Röhren tropfenweise hinzugegeben. Es scheidet sich sogleich ein dicker gelb-grünlicher Niederschlag aus, der nach einigem Stehen auf einem Platinkonus gesammelt, mit rauchender Salzsäure ausgewaschen und dann sofort auf Ton gestrichen wird. Da die Substanz auch auf dem Ton begierig Wasser aus der Luft anzieht, so wird der Scherben in den Exsiccator gebracht und letzterer evakuiert.

Beim ungeschützten Stehen an der Luft oder auch bei längerem Erwärmen im Trockenschrank auf 80° färbt sich die hellgrüne Kry stallmasse tiefdunkelblau. Der Körper zersetzt sich in allen Flüssigkeiten, wie absolutem Alkohol, Äther, Benzol usw. und zwar färbt sich die Flüssigkeit rot und zeigt die Farbe der Dimethylthiochromonlösung.

Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sich die Substanz von ca. 70° an dunkelblau. Oberhalb 150° findet Verflüssigung statt.

Bei Anwendung von sublimiertem Ferrichlorid war das Versuchsergebnis das gleiche.

I. 0.3335 g Sbst.: 0.0684 g Fe_2O_3 ¹⁾. — II. 0.2088 g Sbst.: 0.0445 g FeO_3 , 0.1273 g $BaSO_4$ ²⁾. — III. 0.2070 g Sbst.: 0.3136 g AgCl (nach Carius). — IV. 0.2476 g Sbst.: 0.1563 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_{11}H_{10}OS, FeCl_3, HCl$ (388.69). Ber. Fe 14.40, Cl 36.48, S 8.27. Gef. I. • 14.35 (III), » 37.48 (IV), » 8.67. » II. » 14.90, » 8.38.

Beim Trocknen auf 80° wird der größte Teil der Salzsäure abgegeben und die Substanz zeigt dann tiefblaue Farbe.

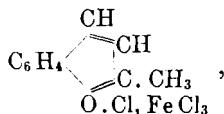
0.2093 g Sbst. verloren 0.0127 g.

Ber. für 1 HCl 9.39. Gef. für 1 HCl 6.07.

¹⁾ Abrauchen mit Schwefelsäure.

²⁾ Aufschließen nach Carius, Ausfällen des Eisens mit Ammoniak und der Schwefelsäure im Filtrat hiervon.

In der Zusammensetzung erinnert die Verbindung an die Phenopyryliumchlorid-Eisenchloriddoppelsalze von Decker und v. Fellenberg¹⁾, z. B. 2-Methyl-phenopyryliumchlorid-Eisenchlorid:



Verbindungen, welche ebenfalls Färbungen aufweisen. Bei der äußerlich durch die Blaufärbung gekennzeichneten Veränderung obiger Eisenchlorid-Doppelverbindung ist der Übergang in ein Derivat des Phenodimethylthiopyronchlorids denkbar. Die auffallende Veränderung ist jedenfalls ohne Änderung des Baues der Verbindung durch Atom- und Bindungsverschiebungen nicht erklärliech.

Weitere Fällungen erhielten wir aus der Lösung des Dimethylthiochromons mit Cadmiumjodid und Ferricyanwasserstoff-säure in Salzsäure, mit Cuprichlorid, Quecksilberjodid und Silbernitrat in Alkohol, mit Zinkchlorid in Essigester und mit Zinn-tetrachlorid und Antimonchlorid in Benzol. Diese meist farbigen und zum Teil schön krystallisierten Doppelverbindungen wurden noch nicht näher untersucht.

Dimethyl-thiochromon-Anilin, $(C_{11}H_{10}OS)_2, C_6H_5.NH_2$.

Wie das ungeschwefelte Analoge, so gibt auch das Thiodimethylchromon mit Anilin eine additionelle Verbindung obiger Formel. Sie krystallisiert aus einer kalten, alkoholischen Lösung des Dimethylthiochromons, welcher eine entsprechende (überschüssige) Menge Anilin zugesetzt ist, beim Einstellen in die Kältemischung in Form feiner, hellroter Nadeln aus. Die Substanz schmilzt bei 92° zu einer rubinroten Flüssigkeit.

0.2114 g Sbst.: 5.8 ccm N (21.5°, 756 mm).

$(C_{11}H_{10}OS)_2, C_6H_5.NH_2$. Ber. N 2.96. Gef. N 3.16.

Ergiebiger und weniger zeitraubend ist die Herstellung der Verbindung ohne Lösungsmittel. Man trägt in das feinstgepulverte Thiodimethylchromon tropfenweise und unter Umrühren Anilin ein, bis ein dicker Brei entsteht. Man beobachtet dabei schon nach wenigen Minuten eine Erhärtung der zunächst leicht verrührbaren Masse und eine hellere Färbung derselben. Nach einem Digerieren wird der Überschuß des Anilins durch Abpressen oder mehrfaches Aufstreichen auf

¹⁾ A. 356, 281 [1907].

Ton entfernt und die Substanz aus absolutem Alkohol umkristallisiert, indem man eine kaltgesättigte Lösung in Eis stellt. Die Substanz ist in Benzol, Chloroform, Äther leicht löslich, schwerer in Alkohol. In dünnen Schichten sind die Nadeln fast farblos. Schon kaltes Wasser hydrolysiert die Verbindung in die Komponenten.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.

109. Gerhard Grüttner und Erich Krause: Gemischte Bleitetraalkyle vom Typus $(R^1)_3PbR^2$.

I. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.

[Aus dem Anorgan. Labor. der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. April 1916.)

Obwohl die Fähigkeit des Bleiatoms, im vierwertigen Zustande mit den einwertigen aliphatischen Radikalen gut charakterisierte, beständige Verbindungen zu bilden, sehr früh erkannt worden ist¹⁾, so ist doch unsere Kenntnis von dieser Körperklasse noch sehr lückenhaft.

Insbesondere sind Verbindungen, in denen das Bleiatom mit verschiedenen aliphatischen Radikalen verbunden ist, sogenannte gemischte Bleialkyde, bisher nicht bekannt geworden.

Wir haben die Bearbeitung dieser Körper auf breiterer Grundlage²⁾ begonnen, mit der Absicht, zu optisch-aktiven Bleialkylen zu gelangen. Die Arbeiten erlitten durch die Einziehung mehrerer Mitarbeiter zum Heeresdienst sehr empfindliche Störungen, so daß wir erst jetzt in der Lage sind, über den ersten Teil unserer Untersuchungen, über gemischte Bleitetraalkyle vom Typus $(R^1)_3PbR^2$, zu berichten.

Als beste Methode zur Darstellung dieser Verbindungen erwies sich die Einwirkung von überschüssigem Alkylmagnesiumhalogenid auf Trialkylbleihalogenide, von denen bisher allerdings nur die Trimethyl-, Triäthyl-, Triisopropyl-³⁾ und Tri-*sek.-butyl*⁴⁾-Verbindungen bekannt geworden sind. Die beiden letzten sind aus den als Nebenprodukte bei der elektrolytischen Reduktion von Ketonen an Bleikathoden entstehenden, ungesättigten Bleialkylen in sehr schlechter Ausbeute erhalten worden und müssen als sehr schwer zugänglich bezeichnet werden. Auch die bisher bekannten Verfahren zur Dar-

¹⁾ Beilstein, 3. Aufl., Bd. 1, 1530.

²⁾ Weitere Mitteilungen über gemischte Bleitetraalkyle, gemischte Bleialkylaryle und Bleitetraaryle folgen in Kürze.

³⁾ B. 44, 334 [1911]. ⁴⁾ B. 44, 337 [1911].