

Man könnte versucht sein, die $\omega\omega'$ -Dichlor-dialkylsulfide unter besonderer Berücksichtigung des Umstandes, daß in der Literatur der letzten Jahre Vertreter dieser Körperklasse mit verschiedenen Alkylen zu dem gleichen Zweck synthetisiert und geprüft wurden, unter dem Gruppennamen Senfgase zusammenzufassen. Unser *symm.* Dichlor-dimethylsulfid wäre dann mit Fug als einfachstes Senfgas, als Senfgas der Methanreihe, zu bezeichnen¹⁾.

Wir hatten die Absicht, sogleich nach Wiedergabe der Rede von Sir W. J. Pope in der deutschen chemischen Literatur das Resultat unserer soweit zurückliegenden Versuche bekannt zu geben, unterließen dieses aber in der Hoffnung, die wenig zahlreichen, damals mehr tastend als tiefgehend und anderer Ziele halber angestellten Versuche wieder aufzunehmen und zu größerer Vollständigkeit bringen zu können. Leider hat sich unsere Hoffnung nicht erfüllt, und so veröffentlichen wir die Versuche in dem unferigen Zustand, in welchem sie vor 10 Jahren abgebrochen worden sind.

8. W. Dilthey: Chino-dihydropyridine. (Über arylierte Pyridine, III.)²⁾

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 17. November 1921.)

In ausführlicher Mitteilung habe ich die Versuche geschildert, welche angestellt wurden, um die bei den *p*-Oxy-aryl-pyryliumsalze mit schwachen Alkalien eintretende Bildung tieffarbiger Anhydrobasen, Formeln I. und III., auch in der Pyridinreihe zu verwirklichen. Wir gingen dabei von den *p*-Oxy-triphenyl-pyridinen sowohl

¹⁾ Obwohl das Dichlor-dimethylsulfid noch nicht beschrieben ist, scheint es, wie das bisher ebenfalls noch nicht beschriebene Dibrom-dimethylsulfid bereits einer Prüfung auf physiologische Wirkung und auf hydrolytische Zersetzung unterzogen worden zu sein, vergl. z. B. Rona, Ztschr. f. d. ges. exper. Med. 13, 16; C. 1921, III 374.

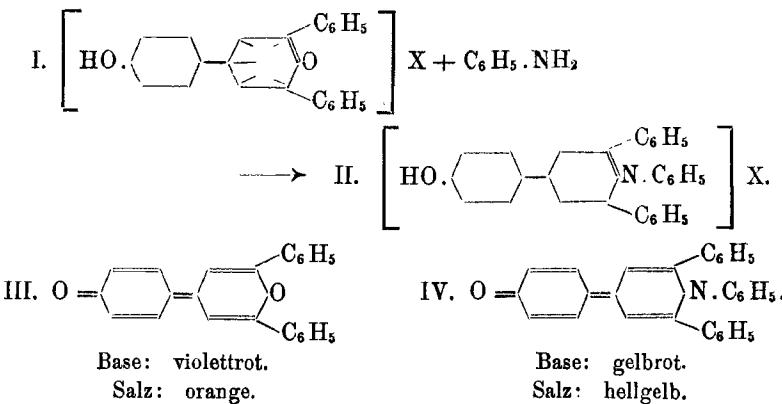
²⁾ II. Mitteilung: J. pr. [2] 102, 209 [1921]. Zu dieser vorläufigen Mitteilung bin ich genötigt, da zu meinem großen Bedauern Hr. W. Schneider (B. 54, 1484 u. 2285 [1921]) es nicht für angängig erachtet hat, mir die Untersuchung der Pyryliumverbindungen, um die ich gebeten hatte, zu überlassen.

W. D.

Anm. b. d. Korr.: Inzwischen wurde eine Verständigung erzielt durch die Erklärung des Hrn. W. Schneider, sich lediglich auf die Untersuchung der aus Alkylpyrylium-Verbindungen mit Alkalien bzw. Hydrazinen erhältlichen »Pyranhydrene« und Anhydrobasen zu beschränken.

W. D.

der α - als auch der γ -Reihe aus, addierten — oft mit großen Schwierigkeiten — Jodmethyl und suchten nun mit Alkalien Jodwasserstoff abzuspalten, was jedoch nicht gelang. Es entstanden stets tieffarbige Lösungen, die jedoch das gesuchte *N*-Alkyl-chinopyridon nicht fallen ließen, vielmehr beim Ansäuern mit Essigsäure das Jodmethylyat unverändert wieder hergaben. Da wir uns nicht entschließen konnten, die Existenzfähigkeit der Pyridanole bzw. Pyridon-Abkömmlinge überhaupt zu leugnen, nahmen wir an, daß die Reaktion infolge besonderer Bindungsverhältnisse des Jods — in der ersten Zone — und seiner Tendenz, als Jodmethyl sich abzuspalten, nicht eintritt. Bereits Anfangs August d. J. wurde jedoch festgestellt, daß die gesuchten Verbindungen erhältlich sind, wenn man den Stickstoff mit einem aromatischen Rest verknüpft. Dies geschieht durch die Einwirkung von Anilin auf die entsprechenden Pyryliumsalze. Diese führt bei Anwendung der Pseudobasen meist zu Verharzungen, verläuft bei den Salzen jedoch glatt im folgenden Sinne:



Aus dem Salz (II.) entsteht mit schwachem Alkali die zugehörige Anhydrobase IV. Diese Chinopyridane sind durchaus den O-haltigen Violonen (III.) analog. Die geringfügigen Unterschiede bleiben im Rahmen der bekannten Veränderungen, welche auftreten, wenn N durch O vertreten wird. Im vorliegenden Fall ist die Pyridanbase IV. rot, ihr Salz schwachgelb, während die Pyranbase III. violettrot, ihr Salz I. orange ist (hypsochrome Wirkung beim Ersatz von Sauerstoff durch Stickstoff).

Andererseits ist die Beständigkeit des Pyridiniumsalzes II. größer als die der Pyryliumsalze I. Letztere werden schon mit schwächsten Alkalien (Leitungswasser) augenblicklich zerlegt. Erstere sind unter denselben Bedingungen wesentlich beständiger, werden aber von Ammoniak momentan gespalten.

Versuche.

1.2.6-Triphenyl-4-[*p*-oxy-phenyl]-pyridiniumchlorid (II.).

2 g 2.6-Diphenyl-4-[*p*-oxy-phenyl]-pyryliumchlorid¹⁾ wurde mit 3.5 g Anilin (Überschuß) auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden der anfangs tiefroten Farbe erhitzt. Die halbfeste gelbliche Masse wurde dann mit verdünnter Essigsäure digeriert und aus verd. Alkohol unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure umkristallisiert. Dieses salzaure Salz bildet schwach gelbliche Speere, die beim Erhitzen im Schmelzpunktsrörchen sich zwar oberflächlich röten, jedoch bis 340° nicht schmelzen, ihre Salzsäure also nicht so leicht abgeben. Sie können auch aus heißem, destilliertem Wasser ohne Säurezusatz unverändert umgelöst werden. Schwach alkalisch reagierendes Leitungswasser lässt sie zunächst unverändert; erst nach einigen Tagen beginnt die rote Base sich abzuscheiden.

1.2.6-Triphenyl-[4-chino-pyridan] (IV.).

Obiges Chlorid wird in alkoholischer Lösung mit Ammoniak versetzt. Die gelbe Farbe schlägt sofort in rot um, und mit Wasser fällt die rote Base aus. Durch Umlösen aus Alkohol-Wasser oder Chloroform oder Pyridin wird sie vollständig gereinigt und bildet dann gelbrote Nadeln, die bei 302° (unkorr.) schmelzen.

0.1524 g Sbst.: 4.8 ccm N (17°, 738 mm).

$C_{29}H_{21}ON$. Ber. N 3.5. Gef. N 3.6.

Weder ihre Lösungen noch die ihrer Salze, welche später beschrieben werden, zeigen Fluorescenz. Beim Erhitzen verfärbt sie sich, nimmt aber ihre rote Farbe beim Erkalten wieder an. In kaltem Wasser ist die Anhydروبase wenig löslich, das Wasser nimmt gelbe Farbe an. Wäßrige Sodalösung oder verd. Natronlauge lösen nicht, auch nicht merklich in der Hitze, obwohl die Lösungen sich gelb färben.

¹⁾ W. Dilthey u. R. Taucher, B. 53, 257 [1920].