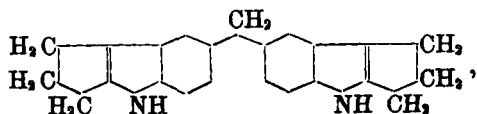


p,p'-Bis-[α,β -trimethylen-indolyl]-methan,



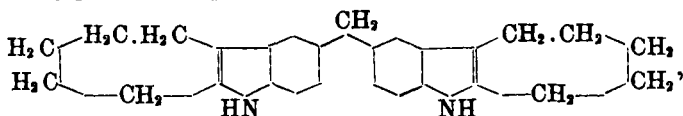
doch muß in diesem Fall etwas länger mit Eisessig erwärmt und das Indol durch Wasser aus der Lösung gefällt werden, sobald sie sich rotbraun gefärbt hat. Es krystallisiert aus verdünnter Essigsäure als gelbliches Pulver vom Schmp. 262°.

0.1601 g Sbst.: 0.4960 g CO₂, 0.0993 g H₂O.

C₂₃H₂₇N₂. Ber. C 84.60, H 6.80.

Gef. > 84.49, > 6.94.

p,p'-Bis-[α,β -pentamethylen-indolyl]-methan,



endlich wird aus dem harzigen, rötlichgelben Suberon-diphenylmethan-dihydranon in bräunlichen, in Eisessig ziemlich schwierig löslichen Krystallkörnern erhalten; es sintert, bis 300° erhitzt, zusammen, ohne eigentlich zu schmelzen.

0.1112 g Sbst.: 0.3446 g CO₂, 0.0866 g H₂O.

C₃₇H₃₀N₂. Ber. C 84.75, H 7.91.

Gef. > 84.52, > 8.10.

Der größte Teil des *p,p'*-Diamido-diphenylmethans, das wir zu den soeben beschriebenen Versuchen verwandten, wurde uns auf unsere Bitte von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt. Wir sagen ihnen dafür hier nochmals unseren wärmsten Dank.

372. Adolf Baeyer: Über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Dimethylpyron.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

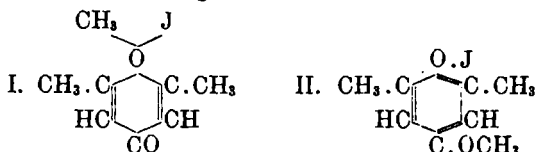
(Eingegangen am 1. August 1910.)

In der ersten, gemeinsam mit V. Villiger veröffentlichten Abhandlung »über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs« heißt es¹⁾ unter der Überschrift »Oxoniumtheorie«: »Der naheliegendste Gedanke

¹⁾ Diese Berichte 34, 2681 [1901].

ist daher, wie Collie und Tickle¹⁾ es bei den Salzen des Dimethylpyrons getan haben, anzunehmen, daß der Sauerstoff ebenso zwei- und vierwertig auftritt wie der Stickstoff drei- und fünfwertig. Allerdings ist man noch nicht imstande gewesen, ein dem Tetramethylammoniumhydroxyd entsprechendes Trimethyloxoniumhydroxyd darzustellen, und unsere darauf hinzielenden Versuche haben auch nur ein negatives Resultat ergeben. So ist Jodmethyl auch bei langem Stehen ohne Einwirkung auf das Dimethylpyron, und Dimethylsulfat liefert damit zwar einen gelben Sirup, der aber offenbar ein Methylsulfat des Trimethylpyrons nicht enthält, da er mit Ammoniak eine Base liefert, von Kali dagegen unter Rotfärbung zersetzt wird.«

Fünf Jahre später hat Kehrman²⁾ den Versuch mit Dimethylsulfat wiederholt und aus dem gelben Sirup ein wohlcharakterisiertes Jodid isoliert, welches er für ein Salz des Trimethylpyroniums hielt, da es beim Erhitzen in Jodmethyl und Dimethylpyron zerfällt. Er diskutiert schließlich die möglichen Formeln:



und sagt: »Formel I ist weitaus am wahrscheinlichsten, Formel II nicht ausgeschlossen.«

Wenn die Formel I richtig wäre, so würde die Entdeckung des Jodmethylates von fundamentalem Wert für die Oxoniumtheorie sein, weil die Formel I einem Trimethyloxoniumjodid entspricht. Es ist daher schwer verständlich, weshalb Kehrman die in Aussicht gestellte weitere Untersuchung nicht ausgeführt hat.

Da nun vier Jahre seitdem verfließen sind, habe ich die weitere Verfolgung meiner vor neun Jahren begonnenen Versuche selbst in die Hand genommen und mittels der damals schon beobachteten Base bewiesen, daß das Jodmethylat des Dimethylpyrons nicht ein Analogon des Trimethyl-oxoniumjodids ist.

Die Untersuchung wurde sehr erleichtert durch die Anwendung der Überchlorsäure, welche K. A. Hofmann mit so viel Erfolg zum Studium von schwach basischen Substanzen benutzt hat, da die Perchlorate der meisten hier in Betracht kommenden Verbindungen prachtvoll krystallisieren und schwer löslich sind.

Übergießt man das Produkt der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Dimethylpyron mit Überchlorsäure, so entsteht sofort ein dicker

¹⁾ Proc. Chem. Soc. **75**, 710 [1899].

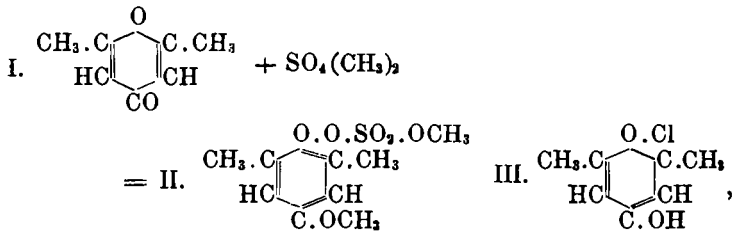
²⁾ Kehrman und Duttonhöfer, diese Berichte **39**, 1299 [1906].

Krystallbrei des Perchlorates, welches dem Jodmethylat entspricht, da es sich auf Zusatz von Überchlorsäure zu einer Lösung des letzteren ebenfalls augenblicklich abscheidet. Das Perchlorat sowie das Jodid liefern, mit Ammoniumcarbonat-Lösung in der Kälte übergossen, augenblicklich Methoxy-lutidin:



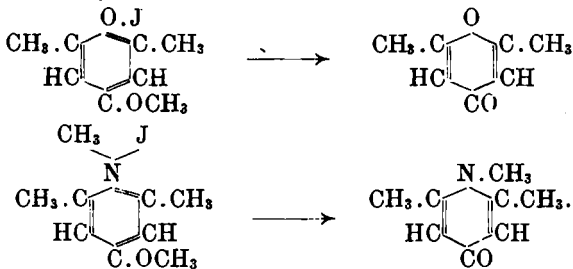
woraus unzweideutig folgt, daß die von Kehrman bevorzugte Formel I nicht richtig ist, sondern Formel II oder eine äquivalente.

Die Addition von Dimethylsulfat zu Dimethylpyron erfolgt daher folgendermaßen:



und man wird vielleicht nicht fehlgehen, wenn man die Salze des Dimethyl-pyrons ebenso auffaßt der Formel III entsprechend, wobei ich bemerken möchte, daß die Bildung anomaler Salze nach meiner Meinung ebensowenig als Gegenbeweis gelten kann, wie die Bildung des sauren essigsäuren Kaliums als Grund gegen die Annahme, daß die Essigsäure eine einbasische Säure ist.

Die Beobachtung von Kehrman, daß das Jodmethylat beim Erhitzen in Jodmethyl und Dimethylpyron zerfällt, steht im Einklang mit dem von Conrad¹⁾ beschriebenen Verhalten des Jodmethylats des Methoxylutidins gegen Silberoxyd, da dieses hierbei in Methylalkohol und Methylutidon zerfällt:



Die freie Base scheint nicht zu existieren, Alkalien färben die Lösungen der Salze sofort gelb und später rot. Die wäßrige Lösung

¹⁾ Diese Berichte 22, 81 [1889].

des Perchlorates enthält nach einiger Zeit freie Überchlorsäure und Dimethylpyron, offenbar entstanden durch Verseifung der Methoxygruppe durch die Mineralsäure. Versetzt man dagegen die wäßrige Lösung des Perchlorates mit essigsäurem Natrium oder Magnesiumcarbonat, so wird zwar die Methoxygruppe nicht verseift, die Base aber umgelagert, da das Produkt mit Überchlorsäure nicht mehr das Perchlorat liefert.

Einige primäre und sekundäre Basen geben mit dem Perchlorat gut krystallisierende Perchlorate, deren Studium noch nicht beendet ist.

Nomenklatur.

Um die in Frage kommenden Verbindungen benennen zu können, schlage ich vor, die den Salzen entsprechende Grundsubstanz



Pyroxoniumjodid zu nennen. Das Jodid von Kehrman ist demnach das Dimethyl-methoxyl-pyroxoniumjodid. Man könnte diese Verbindung auch als Methoxyl-lutoxoniumjodid bezeichnen; ich halte es aber nicht für zweckmäßig, eine kleine Abkürzung durch Schaffung eines neuen Namens zu erkaufen.

Decker hat die Grundsubstanz Pyryliumjodid genannt¹⁾; ich kann mich aber nicht entschließen, diesen Namen zu gebrauchen, da er dem Gedächtnis gar keinen Anhaltspunkt liefert. Außerdem läßt sich meine Nomenklatur leichter verallgemeinern. Decker nennt die Schwefelverbindung Thiopyrylium, ich würde sie mit dem Namen Pyrothionium bezeichnen, der jedenfalls der Konstitution besser Rechnung trägt.

Experimentelles.

Perchlorat des Dimethyl-*p*-methoxy-pyroxoniums.

Kehrman hat zur Darstellung seines Jodmethylates das Gemenge von Dimethylpyron mit Dimethylsulfat 4—5 Wochen stehen gelassen. Man erreicht aber dasselbe, wenn man das Gemenge in einem Reagenrohr über freiem Feuer erhitzt, bis es sich orange färbt; fügt man nach dem Abkühlen 20-prozentige Überchlorsäure hinzu, so erhält man sofort einen Krystallbrei von Perchlorat, das durch eine Verunreinigung orange gefärbt erscheint. Bei der Darstellung in

¹⁾ Decker und v. Fellenberg, Ann. d. Chem. 356, 286 [1907].

größeren Maßstabe empfiehlt es sich, die Temperatur von 50° nicht zu überschreiten.

20 g fein gepulvertes und im Vakuum getrocknetes Dimethylpyron werden mit 25 g Dimethylsulfat auf 50° erwärmt, bis sich alles gelöst hat, was 2—3 Stunden in Anspruch nimmt. Der erkaltete orangefarbene Sirup wird darauf unter Eiskühlung mit 65 g 20-prozentiger Überchlorsäure versetzt, 2 Stunden in Eis stehen gelassen, und der orangefarbene Krystallbrei darauf auf der Nutsche abgesaugt, mit wenig Eiswasser und darauf mehrmals mit Aceton gewaschen. Ausbeute 24 g. Zur Reinigung krystallisiert man am besten aus heißem Holzgeist um, und wiederholt dies, wenn die Substanz nicht ganz farblos geworden ist. Ausbeute 18—20 g.

Aus Holzgeist scheidet sich das Perchlorat in ganz farblosen, salmiakähnlichen Krystallen aus, die in Alkohol und Aceton schwer löslich sind. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, in heißem leicht und läßt sich daraus umkrystallisieren, wenn man schnell abkühlt. Längeres Erhitzen mit Wasser verträgt die Substanz dagegen nicht, indem sie dadurch in Dimethylpyron zurückverwandelt wird. 1 g Perchlorat, in 100 ccm Wasser gelöst, wurde 5 Minuten lang gekocht; die mit Kochsalz gesättigte und erkaltete Lösung lieferte beim Ausäthern reines Dimethylpyron vom Schmp. 134°.

Die kalte wäßrige Lösung schmeckt bittersalzig und reagiert zunächst neutral, nach kurzem Stehen aber sauer. Nach 2-stündigem Stehen lieferte sie beim Ausäthern reichlich Dimethylpyron. Es erklärt sich dies Verhalten dadurch, daß die freie Base nicht existenzfähig zu sein scheint, obgleich sie in den Salzen die Rolle einer starken Base spielt. Beim Lösen in Wasser wird nur ein geringer Bruchteil hydrolytisch gespalten; da dieser Prozeß wegen der sofort erfolgenden Zersetzung der Base nicht umkehrbar ist, schreitet er bis zur vollständigen Spaltung in Überchlorsäure und Dimethylpyron fort. Sorgt man dafür, daß die frei werdende Überchlorsäure neutralisiert wird, so bildet sich nicht Dimethylpyron, sondern ein Derivat, welches die Methoxylgruppe noch enthält, wie weiter unten gezeigt werden wird.

0.2218 g Sbst.: 0.3269 g CO₂, 0.0966 g H₂O. — 0.2202 g Sbst.: 0.1338 g Ag Cl.

C₈H₁₁ClO₆. Ber. C 40.25, H 4.61, Cl 14.88.
Gef. » 40.20, » 4.87, » 15.02.

Einwirkung von Ammoniak auf das Perchlorat.

p-Methoxy-lutidin.

Eine wäßrige Lösung von Ammoniumcarbonat verwandelt das Perchlorat fast augenblicklich in *p*-Methoxy-lutidin. Übergießt man eine

Messerspitze des fein gepulverten Salzes in einem Reagenrohr mit etwa 2 ccm der Lösung, so löst sich im ersten Augenblick alles klar auf, aber schon nach 10 Sekunden trübt sich die Flüssigkeit milchig unter Abscheidung des öligen Methoxy-lutidins, welches, mit Äther extrahiert, und in wenig Wasser gelöst, auf Zusatz von viel wäßriger Pikrinsäurelösung das charakteristische Pikrat des Methoxy-lutidins in Prismen oder rautenförmigen Blättchen vom Schmp. 154° liefert.

Zur Darstellung einer größeren Menge wurden 5 g Perchlorat mit 20 ccm Ammoniumcarbonatlösung von 15% übergossen und unter Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Sättigen mit Ammoniumsulfat mit Äther extrahiert, das erhaltene Öl in wenig Wasser gelöst, mit viel wäßriger Pikrinsäure gefällt. Ausbeute 5.8 g.

Zur Analyse wurde das Pikrat aus heißem Wasser umkrystallisiert, aus dem es sich in zentimetergroßen, rautenförmigen Tafeln ausscheidet vom Schmp. 154°.

0.1889 g Sbst.: 0.3192 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1940 g Sbst.: 27.3 ccm N (17°, 715 mm).

C₁₄H₁₄N₄O₈. Ber. C 45.90, H 3.83, N 15.90.

Gef. » 46.08, » 4.07, » 15.54.

Zum Vergleich wurde das *p*-Methoxy-lutidin nach der Methode von Conrad¹⁾ dargestellt durch 2-stündiges Erhitzen auf 150° des aus Lutidon und Fünffachchlorphosphor erhaltenen Chlorlutidins mit Natriummethylat. Das Produkt verhielt sich genau ebenso wie das oben beschriebene. Beim Eintröpfeln einer wäßrigen Pikrinsäurelösung in die wäßrige Lösung der Substanz bildet sich eine sofort wieder verschwindende Trübung; erst auf Zusatz einer größeren Menge der Pikrinsäurelösung bildet sich eine beständige ölige Trübung, welche sich schnell in die oben beschriebenen Krystalle verwandelt. Auch der Schmp. 154° stimmt völlig überein.

Das Perchlorat liefert nicht nur mit Ammoniak, sondern auch mit primären und sekundären Basen charakteristische Reaktionen, über welche demnächst berichtet werden soll.

Verhalten der in Freiheit gesetzten Base in wäßriger Lösung.

Wenn man die wäßrige Lösung des Perchlorats mit kohlensaurer Magnesia oder Natriumacetat versetzt und so die Bildung freier Überchlorsäure verhindert, so erhält man beim Stehen nicht Dimethylpyron, sondern den Methyläther des in der Mitte des Moleküls

¹⁾ Diese Berichte **20**, 164 [1887]; **22**, 81 [1889].

enolisierten Diacetyl-acetons, welches ich als *symm.* Enol bezeichnen möchte:



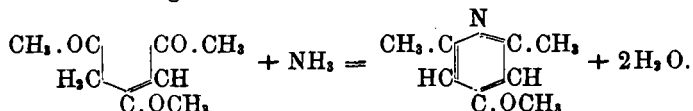
5 g Perchlorat, in 200 ccm Wasser kalt gelöst, mit 3 g Magnesiumcarbonat versetzt, 2 Stunden geschüttelt. Nach Zusatz von Kochsalz trübt sich die gelbe Flüssigkeit milchig und gibt beim Ausschütteln mit Äther ein farbloses Öl, das in Wasser leicht löslich ist. Eine 1-prozentige Lösung des Perchlorats, mit Natriumacetat versetzt, lieferte nach eintägigem Stehen dieselbe Substanz.

Die Zusammensetzung dieser Substanz, welche nicht analysiert wurde, geht aus folgenden Beobachtungen hervor.

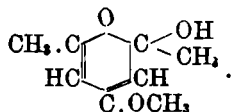
1. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, enthält also kein Diacetylacetone.

2. Ebenso liefert sie mit Kupferacetat nicht die charakteristische Kupferverbindung des Diacetylacetons; setzt man aber zu dieser Lösung etwas verdünnte Schwefelsäure und kocht auf, so bildet sich Diacetylacetone, wie man aus der durch Zusatz von Natriumacetat entstehenden Fällung des Kupfersalzes des Diacetylacetons erkennt.

3. Ammoniumcarbonat liefert mit der Substanz in der Kälte allmählich, in der Wärme augenblicklich Methoxy-lutidin, kenntlich an der Bildung des Pikrates vom Schmp. 153—154°, offenbar nach folgender Gleichung:



Ausgeschlossen ist übrigens für diese Substanz nicht die ringförmige Formel:



Welche von beiden Formeln die richtige ist, wird hoffentlich die weitere Untersuchung lehren.

Schließlich spreche ich Hrn. Hermann Heß für seine treffliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank aus.