

Table 2. Relative antibacterial activity of various amines ($Ct_{99.9}$) calculated as a theoretical value in terms of mmoles of compounds required to achieve 99.9 % kill in 1 min at 25°. C = mmoles amine per litre air at 25° extrapolated from vapour pressure data in the literature. $t_{99.9}$ = exposure time (min) required to bring about 99.9 % kill, obtained as experimental data.

Amine	B.p. °C	C	$t_{99.9}$	$Ct_{99.9}$
Propylhexedrin	205	0.029	28	0.8
Cyclopentadrin	184	0.039	26	1.0
Octyl-	180	0.054	12	0.6
Butyl-	78	5.92	1.85	11.0
Propyl-	49	16.9	0.75	12.7
Sec-butyl-	63	8.07	2.13	17.2
Isopropyl-	35	32.3	1	32.3
Tert-butyl-	46	18.9	2	37.8
Dipropyl-	110	1.07	4	4.3
Diisopropyl	84	4.21	2	8.4
Diethyl-	55	13.4	1.1	14.7
Tripropyl-	156	0.27	88	24.0
Triethyl-	90	2.31	6.5	15.0

concentrations varied in a range from 32.3 to 5.2 mmoles per litre air, in the second and third from 4.21 to 0.27, and from 0.054 to 0.029 mmoles, respectively (see Table 2). Possibly, a lag phase even for the first group of amines, present in high concentrations in the vapour phase, could have been detected if a shortening of the test-period could have been experimentally possible.

Under the test conditions used, it is apparently impossible to compare directly the effect of the different amines on the basis of death-rate. It would, however, be expedient to express the relative antibacterial activity of the various amines in terms of mmoles required to bring about 99.9 % kill in one minute at 25° (cf. Phillips⁴). A comparison between the effects of the different amines lends support to the suggestion that the lipophilic properties play a decisive role in the activity of these compounds (see Table 2). Not only the two alicyclic water-insoluble amines but also octylamine, the least water-soluble of the three primary amines in the series of directly-comparable amines tested, gave a $Ct_{99.9}$ -value

of 1 or < 1 , i.e. they were about twenty times more effective than butyl- and propylamines and approximately 300 times as effective as the well-known gaseous disinfectant ethylene oxide.^{4,5} Entirely in accordance with this, the infinitely soluble *sec*-butyl-, isopropyl- and *tert*-butylamines gave high $Ct_{99.9}$ -values. In the same way, the effect of the secondary amines seems to be correlated to the water-solubility. Dipropylamine is slightly soluble in water and was several times more effective than the readily water-soluble diethylamine. Regarding the tertiary amines, however, even factors other than the degree of watersolubility seem to govern their antibacterial activity, as tripropylamine, though only very slightly soluble in water, gave one of the highest $Ct_{99.9}$ -values of all series.

Thanks are due to Miss Karin Winberg for skilful technical assistance.

1. Norkrans, B. and Bolmstedt, J. *Svensk Farm. Tidskr.* **66** (1962) 885.
2. Horsfall, J. G. *Principles of fungicidal action*, Wattham, Mass. 1956.
3. Sykes, G. *Disinfection and sterilization*, London 1958.
4. Phillips, Ch. R. *Am. J. Hyg.* **50** (1949) 280.
5. Kaye, S. *Am. J. Hyg.* **50** (1949) 289.

Received December 13, 1963.

Die Umsetzung von Hydroxypyridinen mit Schwefeldichlorid

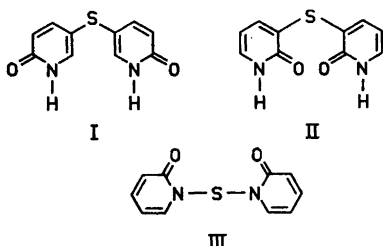
ALEXANDER SENNING

Chemisches Institut der Universität Aarhus, Aarhus, Dänemark

Auf Grund der bekannten Reaktionen des Schwefeldichlorids mit Phenolen¹ bzw. mit Säureamiden² konnte man bei der Umsetzung mit Hydroxypyridinen bzw. Pyridonen verschiedene isomere Produkte erwarten, die im folgenden für das 2-Pyridon formuliert sind.

Die Umsetzungen in siedendem Benzol (mit oder ohne Zusatz von Triäthylamin als säurebindendem Mittel) führten zu folgenden Ergebnissen:

2-Pyridon: 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dipyridylsulfid (I).



3-Hydroxypyridin: schlecht definiertes, vermutlich hochpolymeres Produkt, das nicht näher untersucht wurde.

4-Pyridon: man isoliert unverändertes 4-Pyridon.

2,2'-Dihydroxy-5,5'-dipyridylsulfid (I) ist eine hochschmelzende polare Substanz, die gut wasserlöslich ist und in wässriger Lösung mit Fe^{3+} -Ionen eine kräftige Rotfärbung gibt. Mit Quecksilber-II-chlorid bildet I eine Komplexverbindung der Zusammensetzung $\text{I} \cdot 2 \text{HgCl}_2$. Der Strukturbeleg gelang mit Hilfe des kernmagnetischen Resonanzspektrums. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten stimmten mit den Literaturwerten für 2,5-disubstituierte Pyridinderivate³ gut überein. Die Ultraviolettbänder von I sind gegenüber denen des 2-Pyridons⁴ bathochrom verschoben.

Versuchsbeschreibung. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Mikroanalysen stammen von Dr.-Ing. A. Schoeller, Kronach (Deutschland) und Dr. A. Bernhardt, Mülheim/Ruhr (Deutschland).

28,5 g (0,3 Mol) 2-Pyridon und 9,6 ml (0,15 Mol) Schwefeldichlorid werden in 200 ml trockenem Benzol bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung gekocht (etwa 1 Woche). Nach Abdestillieren des Benzols wird der feste Rückstand im Wasserstrahlvakuum auf ca. 200° erwärmt (Überführung des Hydrochlorids in die

freie Base). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol oder Wasser erhält man neben unverändertem Ausgangsmaterial 4,2 g (13 % der Theorie) 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dipyridylsulfid (I), Fp. 260–263°, UV-Banden (gemessen in Wasser, $c = 0,5 \times 10^{-4}$ Mol/l) bei 250 $m\mu$ ($\epsilon = 22\,300$) und 309 $m\mu$ ($\epsilon = 7900$). Zur Analyse wurde eine Probe im Ölpumpenvakuum mehrere Stunden bei 211° getrocknet. (Gef. C 54,88; H 4,05; N 12,88; S 14,68. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: C 54,53; H 3,66; N 12,72; S 14,56). Beim Versetzen der alkoholischen Lösung von I mit alkoholischer HgCl_2 -Lösung fällt eine Komplexverbindung aus, die zwischen 260° und 263° schmilzt (aus Alkohol). (Gef. Hg 51,77. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S} \cdot 2 \text{HgCl}_2$: Hg 52,56).

Das NMR-Spektrum wurde mit einem Varian A-60 Spektrographen in Dimethylsulfoxydlösung ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als interner Standard) aufgenommen. Die Auswertung ergab folgende chemische Verschiebungen: $\tau_3 \approx 6,42$ ppm, $\tau_4 \approx 7,58$ ppm, $\tau_6 \approx 7,68$ ppm, sowie die Kopplungskonstanten $J_{34} = 9,0$ Hz, $J_{36} \leq 1,0$ Hz und $J_{46} = 2,5$ Hz.

Herrn Dr. J. Rastrup Andersen, Chemisches Laboratorium V, H. C. Ørsted-Institut, Universität Kopenhagen sei für die Aufnahme und Auswertung des NMR-Spektrums von I und den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Deutschland) für Chemikalienspenden bestens gedankt. Dem Institutsvorstand, Herrn Professor Dr. Hakon Lund, bin ich für anregende Diskussionen sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln zu Dank verpflichtet.

1. Aryan, Z. S. und Wiles, L. A. *J. Chem. Soc.* **1962** 3876.
2. Naik, K. G. *J. Chem. Soc.* **119** (1921) 1166.
3. Brügel, W. Z. *Elektrochem.* **66** (1962) 159.
4. Mason, S. F. *J. Chem. Soc.* **1957** 5010.

Eingegangen am 16. Oktober 1963.