

Dennoch sahen wir in der gegebenen Formulierung des Radikals den geeignetsten Ausdruck für seine auffallenden Eigenschaften; eine Bestätigung erblickten wir auch darin, daß die blauen Lösungen mit Halogenen unter Entfärbung wieder *N*-Benzyl-pyridiniumsalz zurücklieferten, das wir aus dem unkrystallisierbaren Reaktionsprodukt als Hexanitro-kobaltiat abgeschieden und identifiziert hatten.

In letzterem Punkte haben unsere alten Feststellungen eine unerwartete Wandlung erfahren: Wir haben nämlich sowohl aus dem Benzyl-pyridiniumchlorid, wie aus dem Jodierungsprodukt des Radikals die (schwer löslichen) Perchlorate hergestellt und gefunden, daß diese beiden Salze nicht identisch sind, sondern im Schmelzpunkt um etwa 160° auseinander liegen. Die früher verglichenen Hexanitro-kobaltiate aus beiden Halogeniden hingegen schmelzen bei fast derselben Temperatur, geben bei der Mischprobe keine oder kaum eine Depression und haben die gleiche Zusammensetzung.

Es ist uns jetzt gelungen, aus den Lösungen des krystallisierten Radikals, am besten in Aceton oder Chloroform, durch Titration mit Jod ein krystallisiertes, rotes, schwer lösliches Jodid zu erhalten, das alles Jod in ionisierbarer Form enthält und etwa die Zusammensetzung eines Benzyl-pyridiniumjodids hat. Von letzterem unterscheidet es sich aber durch die viel geringere Wasserlöslichkeit sowie dadurch, daß es mit Überchlorsäure das hochschmelzende Perchlorat gibt. Da bei der Titration auf jedes Pyridin-Molekül beinahe 1 Atom¹⁾ Jod verbraucht wird, und das Jodid sich in guter Ausbeute bildet, so steht es offensichtlich zu unserm Benzyl-pyridinium in enger Beziehung.

Tatsächlich gelingt es auch sehr leicht, aus dem Jodid die dunkelblaue, oxydable Lösung wieder zu erhalten, und zwar durch Reduktion, am besten in alkoholischer oder Eisessig-Lösung mit Zinkstaub, der bekanntlich die Lösung des Benzyl-pyridiniumchlorids gar nicht verändert. Die Reduktion tritt auch in wäßriger Lösung ein, das farbige Produkt scheidet sich jedoch dann oft unlöslich ab und färbt den Zinkstaub dunkelviolett. Natrium-amalgam in Alkohol bewirkt ebenfalls sofortige Blaufärbung. Ein Vergleich der Absorptionsspektren hat die Identität dieser durch Reduktion erhaltenen blauen Lösungen mit den Lösungen des »Radikals« gezeigt.

Die Entstehung des blauen, ungesättigten Produkts aus dem roten Jodid durch Zinkstaub erinnert nun so sehr an die von uns gefundene

¹⁾ Bei unseren früheren Titrationen in Alkohol oder Eisessig war der Halogen-Verbrauch viel geringer und sehr schwankend gewesen, offenbar infolge noch anderweitiger Reaktionen; daher auch das harzige Produkt.

und in der Abhandlung über das »Benzoyl-pyridinium« beschriebene¹⁾ Violettfärbung von salzsaurem γ, γ' -Dipyridyl mit Zink, daß der enge Zusammenhang beider Beobachtungen für uns außer Zweifel stand. Und in der Tat, als wir das aus Dipyridyl und Benzylchlorid leicht darstellbare N, N' -Dibenzyl-dipyridiniumdichlorid (III.) in or-



ganischen Mitteln mit Zinkstaub behandelten, entstand genau dieselbe oxydable Blaufärbung wie mit dem Jodid des Radikals; ferner fällt Jodkalium aus der wäßrigen Lösung des Dichlorids ein rotes, schwer lösliches Dijodid, das mit dem Jodid des Radikals identisch ist; ebenso erweisen sich die aus beiden Halogeniden erhaltenen Perchlorate und Hexanitro-kobaltiate als identisch. Das Perchlorat gibt bei der Reduktion mit Zink ebenfalls die Blaufärbung.

Das bisherige »Benzyl-pyridinium« ist also in Wahrheit eine Dipyridyl-Verbindung; wenn wir daher an seiner Radikalnatur festhalten wollen, so ist es als das den Dipyridyliumsalzen zugrunde liegende doppelte Ammonium, als N, N' -Dibenzyl- γ, γ' -dipyridinium (IV.), anzusehen²⁾.

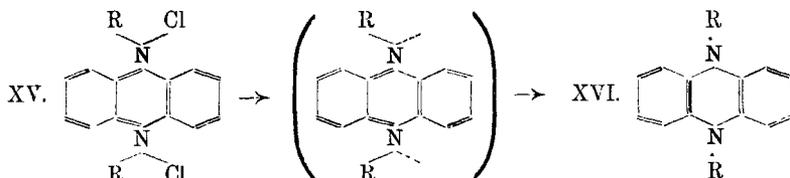
Dann enthält es natürlich, wie allerdings aus der Verbrennung nicht einwandfrei gefolgert werden kann, auf je einen Pyridinkern 1 Atom H weniger als früher angenommen, und damit ist auch die uns bisher so unbehagliche Beobachtung erklärt, warum zu seiner Bildung aus dem A. W. Hofmannschen »Dibenzyl-tetrahydrodipyridyl« Sauerstoff nötig ist: es muß eben 1 H-Atom wegoxydiert werden (s. w. u.). Jetzt ist es auch klar, warum die Lösungen des krystallisierten Radikals nicht im Gleichgewicht wieder farb-

¹⁾ A. 425, 184 [1921]. Im letzten Berichte-Heft (B. 54, 2934 [1921]) beschreiben Dimroth und Heene diese Reaktion ebenfalls. Die Autoren zitieren dabei unsere am 8. September erschienene Untersuchung noch nicht, sondern eine alte Arbeit von Weidel und Russo; dort (M. 3, 867 [1882]) heißt es: »Aluminium und Salzsäure färbt die Lösung des γ -Dipyridyls blau, entfärbt sie wieder und erzeugt ein gelbbraunes, harziges Produkt«. In dieser Angabe, die uns übrigens entgangen war, wird man schwerlich die von uns a. a. O. beschriebenen Erscheinungen wiedererkennen.

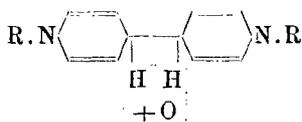
²⁾ In den durch Reduktion der unsubstituierten Dipyridiniumsalze mit Zink erhaltenen, stark ungesättigten, blauvioletten Lösungen ist wahrscheinlich das unsubstituierte γ, γ' -Dipyridinium, $\text{HN} \langle \text{ring} \rangle - \langle \text{ring} \rangle \text{NH}$, (bezw. die zugehörige Chinonform) enthalten. Zur Isolierung des Körpers sind wir noch nicht gekommen.

lichen Fällen die Einwirkung etwa von Halogen auf die entstehende Verbindung wieder das ursprüngliche Salz zurückliefert, wird man nur dann von einem wirklichen Radikal sprechen, wenn die ungesättigten Eigenschaften der Verbindung für das Vorhandensein von viel freier Affinität sprechen. Dieser Fall dürfte bei unserem Dipyridinium-Radikal entschieden vorliegen; die Frage, ob die freie Affinität am Stickstoff oder am *para*-Kohlenstoffatom¹⁾ auftritt, ist dann gegenstandslos. Eine geringe innere Absättigung mag dazu beitragen, daß hier das Ammonium-Radikal in freier Form beständig ist, während andere, nicht cyclische Ammonium-Radikale bisher immer nur als lockere Verbindungen²⁾ (Amalgame oder Lösungen in flüssigem Ammoniak) haben erhalten werden können.

Der Bildung eines nur »formalen« Ammonium-Radikals, das intramolekular vollständig abgesättigt und daher kein Radikal mehr ist, würde z. B. die Reduktion eines *N,N'*-Diaryl-pyrazoniumdichlorids (XV.) zum *N,N'*-Diaryl-dihydropyrazin (XVI.) entsprechen³⁾.



Eine schwierige, noch nicht ganz aufgeklärte Frage ist die, wie die Bildung des Dipyridinium-Radikals aus der A. W. Hofmannschen Verbindung zu erklären ist. Wenn man letztere als *N,N'*-Dibenzyl-[tetrahydro- γ,γ' -dipyridyl] (I.) auffaßt, so scheint es sich nunmehr einfach um eine Wegoxydation von 2 H-Atomen zu handeln:



Diese leichte Oxydierbarkeit der beiden H-Atome erscheint uns ebenso auffällig wie die in unserer früheren Mitteilung schon beanstandete (scheinbare) Dissoziation zwischen den beiden Pyridinkernen bzw. die Trennung der beiden Kerne durch Oxydation mit Silbernitrat, welche nach A. W. Hofmann zum monomolekularen Benzylpyridiniumsalz führt. Wir haben uns selbst von der Richtigkeit der

¹⁾ Im letzteren Falle entstände durch paarweise Absättigung innerhalb des Moleküls die chinoide Form.

²⁾ Literatur s. A. 425, 168; vergl. auch die neuesten Abhandlungen von Schlubach und Ballauf, B. 54, 2811, 2825 [1921].

³⁾ vergl. Wieland, z. B. A. 381, 208 [1911].

letzteren Angabe überzeugt, dagegen festgestellt, daß unser Radikal mit Silbernitrat nur Dibenzyl-dipyridiniumsalz gibt.

Wir haben auch schon früher gezeigt und durch neue Versuche einwandfrei bestätigt, daß die A. W. Hofmannsche Verbindung an sich in frisch bereiteten Lösungen¹⁾ nicht übermäßig oxydabel ist. Sie gibt vielmehr erst durch Erwärmen unter Luftabschluß braungelbe Lösungen, die mit Luft auch nach völligem Erkalten momentan intensiv blau und durch überschüssige Luft dann wieder entfärbt werden.

Versetzt man die frisch in der Kälte bereiteten Lösungen der A. W. Hofmannschen Verbindung mit Jodlösung unter Luft-Abschluß, so verschwindet die Jodfarbe augenblicklich, und es tritt nur eine schwache Grünfärbung auf, die auf weiteren Jodzusatz wieder verschwindet. Der wasserlösliche Teil des Reaktionsproduktes ist monomolekulares *N*-Benzyl-pyridiniumjodid, fast ohne eine Spur Dipyridyl-Verbindung (Prüfung auf Blaufärbung mit Zink).

Läßt man jedoch Jodlösung zu den unter Luft-Abschluß siedenden Lösungen tropfen, so erhält man ähnliche dunkelblaue Lösungen wie mit Luft; Entfärbung tritt erst nach weiterem Jodzusatz ein. Die Umsetzung ist nicht glatt und quantitativ (vergl. Versuchsteil), ebenso wenig wie bei der Titration in der Kälte (auf 1 Doppelmolekül wird nur rund 1 Atom Jod verbraucht, während es 2 Atome Sauerstoff absorbiert!); der wasserlösliche Anteil des Reaktionsproduktes enthält aber nunmehr sowohl das Jodid des Dibenzyl-dipyridiniums wie des Benzyl-pyridiniums. Das dimolekulare Jodid tritt immer, aber auch nur dann auf, wenn die Lösung durch den Halogenzusatz zuerst blau geworden ist, es verdankt also seine Entstehung der Bildung des Radikals unter dem Einfluß des Halogens.

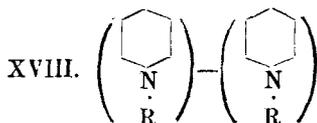
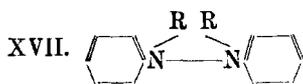
Die Emmertschen Angaben²⁾ über die Titration mit Jodlösung sind, sowohl was die Entstehung der Blaufärbung (Dissoziation) als auch das Endprodukt der Umsetzung (nur Benzyl-pyridiniumjodid) anbelangt, zu korrigieren. Wenn übrigens Emmert angibt, das Reaktionsprodukt erweise sich durch die mit Natrium-amalgam sofort auftretende Blaufärbung als Benzyl-pyridiniumjodid, so hat er damit gerade das Vorliegen von Dibenzyl-dipyridiniumdijodid bewiesen. Das zugehörige Chloroplatinat ist allerdings — genau wie

¹⁾ Alte Lösungen, auch Lösungen von altem festen Produkt, verhalten sich wie erhitzte; vergl. z. B. A. 425, 198 oben [1921].

²⁾ B. 53, 375 [1920]. Emmert hat nur erhitzte Lösungen titriert. Er hat dabei (in Alkohol) auf 1 Mol. Substanz etwa 1 Mol. Jod verbraucht, entsprechend dem von ihm gefolgerten Reaktionsverlauf.

das Hexanitro-kobaltiat — in der Zusammensetzung, auch im Aussehen, kaum von dem monomolekularen zu unterscheiden.

Da neben Dijodid immer auch viel Monojodid gefunden wird¹⁾, so erfolgt offenbar die Umwandlung der ursprünglichen A. W. Hofmannschen Verbindung zur Muttersubstanz des dimolekularen Radikals auch in der Hitze erst allmählich. Welches diese Muttersubstanz ist, scheint noch ebenso ungeklärt, wie die Konstitution der A. W. Hofmannschen Verbindung, für die aber nach den Ergebnissen der Jod-Titration die alte Dipyridyl-Formel noch unwahrscheinlicher ist. Wir haben sie in der früheren Mitteilung vorläufig als *N,N'*-Diammonium (XVII.)²⁾ formuliert, vielleicht ist nach unsern



obigen Betrachtungen eine Formulierung (XVIII.) noch richtiger, wobei der intra- oder intermolekulare Affinitätsausgleich ziemlich vollständig sein müßte.

Unsere früheren Mol.-Gewichts-Bestimmungen des Körpers haben meist hartnäckig zu niedrige Werte, etwa drei Viertel der erwarteten, ergeben; es scheint uns fast als ob in den erhitzten gelben Lösungen die Bindung der beiden Molekülhälften³⁾ zerreißt, und daß ein gewisser Radikal-Charakter der Teilmoleküle die rapide Oxydierbarkeit — zu den blauen Lösungen — verursacht. Ob die, beinahe an die Benzidix-Umlagerung erinnernde, Verknüpfung der zum Stickstoff *para*-ständigen C-Atome vor oder bei dieser Oxydation erfolgt, sei noch dahingestellt.

Die Emmertschen⁴⁾ Untersuchungen über das Pyridinnatrium und die neuen Studien von Mumm und Beth⁵⁾ über die Reduktion von

¹⁾ Ob die Schnelligkeit der Jodzugabe das Mengenverhältnis beeinflußt, haben wir noch nicht einwandfrei festgestellt — es scheint jedoch der Fall zu sein.

²⁾ Eine solche Diammonium-Formel nehmen neuerdings Schlubach und Ballauf für eine farblose Form des Tetraäthyl-ammoniums an; B. 54, 2816 [1921].

³⁾ Schon A. W. Hofmann hat die (in der Kälte wieder zurückgehende) Dunkelfärbung der heißen, alkoholischen Lösungen beobachtet, und dies Verhalten, das dem Zerfall von N_2O_4 in $2NO_2$ analog schien, war für uns überhaupt die erste Veranlassung, uns mit dem Körper zu beschäftigen; vergl. A. 425, 187 [1921].

⁴⁾ B. 47, 2598 [1914]; 49, 1060 [1916]; 50, 31 [1917]; 54, 204 [1921].

⁵⁾ B. 54, 1591 [1921].

Pyridin-carbonsäure-estern haben ja gezeigt, daß die Übergänge zwischen Pyridin und hydrierten Dipyridyl-Verbindungen ein interessantes, noch nicht restlos geklärtes Gebiet sind.

Übrigens scheint uns die oben angegebene Formulierung (XVIII.) des »dimolekularen Benzylpyridiniums« im Grunde genommen nicht sehr verschieden von der Formel $\text{Na} \dots \text{NC}_5\text{H}_5 \dots \text{NC}_5\text{H}_5 \dots \text{Na}$, welche Emmert neuerdings dem Pyridin-natrium zuschreibt¹⁾, und in der Emmertschen Beobachtung, daß Pyridin-natrium mit Benzylchlorid ein Produkt gibt, das beim Erhitzen die »Radikal-Dissoziation« der A. W. Hofmannschen Verbindung zeigt, erblicken wir eine willkommene Bestätigung unserer Formulierung dieser letzteren.

Von dem Radikal *N,N'*-Dibenzyl-*p,p'*-dipyridinium ($\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2 = 338$) haben wir zu einer Zeit, als wir es noch für Benzylpyridinium ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N} = 170$) hielten, mit einem großen Arbeitsaufwand eine ganze Anzahl von Mol.-Gew.-Bestimmungen ausgeführt, und zwar, in Ermangelung eines anderen geeigneten Lösungsmittels, in Eisessig, obwohl gerade darin ziemlich schnelle Zersetzung (Aufhellung) eintritt. Die gefundenen Werte lagen innerhalb weiter Grenzen (180–380), eine ganze Anzahl von ihnen liegt um 200 und erschien uns anfangs als eine Bestätigung des einfachen Mol.-Gewichtes. Nach unseren neuen, rein chemischen Feststellungen müssen wir die höheren Werte für die richtigen halten, der Mittelwert (272) liegt auch dem Werte für das Doppelradikal näher.

Nach den Erfahrungen beim Benzylpyridinium halten wir es für möglich, daß auch das in der ersten Abhandlung über »freie Ammonium-Radikale« beschriebene *N*-Benzoylpyridinium²⁾ trotz mehrerer auf den einfachen Wert stimmenden Mol.-Gew.-Bestimmungen ein dimolekulares Produkt ist, und zwar hauptsächlich wegen seines sehr leichten Überganges in γ,γ' -Dipyridyl (vergl. a. a. O., S. 170). Es käme dann entweder die schon früher erwogene chinoide Formel (analog V.) oder die eines Dibenzoyldipyridiniums (analog IV.) in Frage, und die »Reduktion« des Benzoylpyridiniumchlorids hätte nur in einer HCl-Abspaltung bestanden. Hier müssen weitere Versuche noch Klarheit schaffen.

Nachschrift.

In einer während der Niederschrift dieser Arbeit erschienenen Mitteilung über die »Reduktion von Pyridin mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid« beschreiben Dimroth und Heene³⁾ einen Körper, den sie als *N,N'*-Diacetyl-[tetrahydro- γ,γ' -dipyridyl] ansprechen, und der dasselbe Phäno-

¹⁾ B. 54, 205 [1921]. ²⁾ A. 425, 161 [1921].

³⁾ B. 54, 2934 [1921].

men der »Radikal-Dissoziation« wie die sogenannte *N,N'*-Dibenzyl-Verbindung zeigt. Da uns die Angaben von Dimroth und Heene in mehrfacher Hinsicht nahe angehen, haben wir die Diacetyl-Verbindung ebenfalls hergestellt. Nach unseren Beobachtungen benötigt die beim Erhitzen in Eisessig auftretende Blaufärbung ebenfalls Luft-Sauerstoff. Bei vorsichtiger Anstellung des Versuches im Reagensglas kommt die Farbe von oben und sinkt dann wie eine Wolkenschicht langsam nach unten, in dem Maße, wie der Sauerstoff tiefer eindringt. Das Phänomen ist übrigens sehr viel schwächer als bei der Dibenzyl-Verbindung.

Beschreibung der Versuche.

Molekulargewichts-Bestimmungen des *N,N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridiniums.

Für die Handhabung der Substanz, die an der Luft innerhalb weniger Minuten dunkel und klebrig wird, ist es vorteilhaft, sie nach der Isolierung sofort zu festen Pastillen zu pressen, die nun in CO_2 -Atmosphäre einigermaßen haltbar sind. Die Bestimmung der Gefrierpunkts-Erniedrigung in Eisessig wurde in dem früher beschriebenen Apparat¹⁾ ausgeführt unter ganz luft-freiem und trockenem Wasserstoff.

Der Eisessig wurde in dem Apparat durch Evakuieren unter gelindem Erwärmen von gelöstem Sauerstoff befreit, dann in H_2 -Atmosphäre durch Kühlung mit Kältemischung eingefroren. Nun wurde geöffnet, die Pastille in das Wägerohr gegeben und durch mehrmaliges Evakuieren und Nachlassen von Wasserstoff wieder alle Luft verdrängt. Dann erst wurde durch Drehen des Wägeglasses die Pastille auf den Eisessig geworfen und bei etwa 25° aufgetaut.

Da trotz der größten Vorsichtsmaßregeln die Resultate sehr schwankten, ist die Zahl der Versuche recht groß. Solche Bestimmungen, in denen die Lösung am Ende des Versuches nicht mehr blau war, sind verworfen. Es wurden die in der Tabelle auf S. 405 zusammengestellten Werte gefunden; wo zwei aufeinander folgende Ablesungen sehr abweichen, sind beide Werte angegeben. Jede Bestimmung wurde mit frisch bereiteter Substanz ausgeführt.

Mittel aus 18 Werten, wobei der sicher zu hohe Wert 458* nicht mitgerechnet ist: 272.

Molekulargewichts-Bestimmungen in gefrierendem Nitro-benzol wurden erschwert durch die geringe Löslichkeit in dem kalten Lösungsmittel, die gefundenen Werte waren wenig übereinstimmend und wohl zu niedrig. (Gef. 137, 225, 207)

¹⁾ A. 425, 177 [1921].

Substanz	Eisessig	Δ	Mol.	Substanz	Eisessig	Δ	Mol.
0.1182	34.64	0.036	367	0.1392	23.05	0.066	356
		0.047	288			0.070	337
0.1364	27.43	0.046	382	0.0886	23.47	0.073	202
0.0918	28.00	0.071	180	0.1252	36.79	0.061	218
0.0821	34.66	0.050	184	0.1348	32.58	0.071	227
0.1590	41.25	0.043	350	0.1918	31.09	0.080	300
0.1063	30.90	0.040	422	0.1420	29.47	0.041	458*
0.0994	26.93	0.072	204			0.064	293
0.0844	36.93	0.066	135	0.1274	33.55	0.060	247
						0.077	192

Einwirkung von Halogenen auf *N,N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridinium: *N,N'*-Dibenzyl-dipyridiniumsalze.

Halogene wirken auf die blauen Lösungen unter sofortiger Entfärbung und Rückbildung des zugehörigen Halogenids. Wegen der bequemen Löslichkeit wurde zunächst in Eisessig-Lösung mit Brom-Eisessig titriert, und zwar unter allen Vorsichtsmaßregeln, mit H_2 -Atmosphäre und elektrischem Rührer in dem Mol.-Gew.-Apparat (s. o.); statt des Beckmann-Thermometers trug der Hauptstopfen die verlängerte Ausflußröhre einer Bürette. Jeder Tropfen Brom erzeugt eine Fällung, die sich schnell wieder auflöst.

Bis zum Verschwinden der blauen Farbe verbrauchten 0.1046 g Stbst.: 0.0257 g Br. — 0.1827 g Stbst.: 0.0352 g Br; d. i. auf 338 g (1 Mol) Stbst.: 83 bzw. 80 g Br. Der geringe Verbrauch von nur 1 Atom Brom ist jedenfalls durch teilweise Zersetzung des in Eisessig gelösten Radikals zu erklären.

Titration mit Jod: Bei der Einwirkung von alkoholischen Jodlösungen auf die Lösungen des Radikals in Alkohol — ausgeführt wie oben — war der Halogenverbrauch noch geringer, bis herunter zu $\frac{1}{4}$ Atom pro Molekül. Weiterer Jodzusatz bewirkte Fällung eines braunen amorphen Produktes, wahrscheinlich eines Perjodids. Die Ausführung des Versuches war durch die geringe und dazu noch langsame Löslichkeit des Radikals in Alkohol sehr behindert.

Wir sind deswegen dazu übergegangen, das Radikal in heißer Lösung zu titrieren und verwenden dazu die in der Fignr 1 wiedergegebene, dem Mol.-Gew.-Apparat nachgebildete Versuchsanordnung. Der dreihalsige Rundkolben hat etwa 750 ccm Inhalt, der mittlere Hals trägt außer der Bürette auch einen etwa 25 cm langen Röhrenkühler, in dem einen seitlichen Hals sitzt das umgebogene, drehbare Wägerohr; die beiden seitlichen Enden sind durch kurze Druckschläuche mit Hähnen verschließbar. Als sauerstoff-freie Atmosphäre verwenden wir reine Kohlensäure. Läßt man das Gas von der Seite des Wägerohres ein, während die andere Seite zum Manometer und der Pumpe

führt, so kann man auch bei eingefüllter Pastille bequem das Lösungsmittel im Vakuum auskochen, ohne Gefahr für die Substanz¹⁾.

Ist durch mehrmaliges Evakuieren und Nachlassen von CO_2 der Kolben luftfrei, so schließt man den Hahn an der Manometer-Seite, der andere bleibt während des ganzen Versuches geöffnet, so daß der Apparat ständig unter dem Druck des CO_2 -Kipps steht, von dem auch eine Abzweigung zum oberen Ende der Bürette führt.

Als Lösungsmittel diente Aceton. Wenn die Substanz sich nach kurzem Sieden gelöst hat, wobei sich die erst blaue Lösung dunkel braungrün färbt, wird langsam eine alkoholische Jodlösung zuge- tropft. Die Farbe wird sogleich wieder rein blau, gegen Ende der Titration dunkel mißfarbig und dann auf einmal hell braunrot. Kocht man weiter, so dunkelt die Lösung langsam wieder nach und kann durch geringe Zugabe von Jod wieder aufgehellt werden.

Es wurden verbraucht: auf 0.3743 g Sbst.: 0.1989 g Jod; auf 0.7948 g Sbst.: 0.5096 g Jod; d. i. auf 338 g (1 Mol) Sbst.: 0.71 bzw. 0.85 Mol Jod.

In der braunroten Aceton-Lösung ist krystallinisches, rotes Di- jodid suspendiert, dessen Menge etwa $\frac{2}{3}$ der angewandten Substanz beträgt; etwas weniger erhält man noch nach dem Abdunsten des Lösungsmittels durch Verreiben des rotbraunen Rückstandes mit wenig Methylalkohol und Äther.

Verzichtet man darauf, die ganze Substanz von Anfang an in Lösung zu haben, so kann man auch in Chloroform mit Jod-Chloroform-Lö- sung titrieren, wieder in dem oben beschriebenen Apparat mit CO_2 -Atmo- sphäre bei Zimmertemperatur. Tropft man das Jod langsam unter Schütteln zu der Lösung, so bleibt sie dauernd blau, so lange noch ungelöstes Radikal vorhanden ist; schließlich wird sie braunrot.

0.3376 g Sbst. verbr. 15.5 ccm 0.1169-n. Jod. — 0.3658 g Sbst.: 18.0 ccm 0.1169-n. Jod; d. i. auf 338 g (1 Mol) Sbst.: 0.91 bzw. 0.97 Mol Jod.

Wie die Aceton-Lösung und in ähnlicher Ausbeute enthält auch die Chloroform-Lösung feinkrystallinisches, rotes Dijodid; durch Ab- dunsten des Chloroforms oder Ausschütteln mit Wasser und Ab- dampfen desselben kann man noch mehr davon gewinnen.

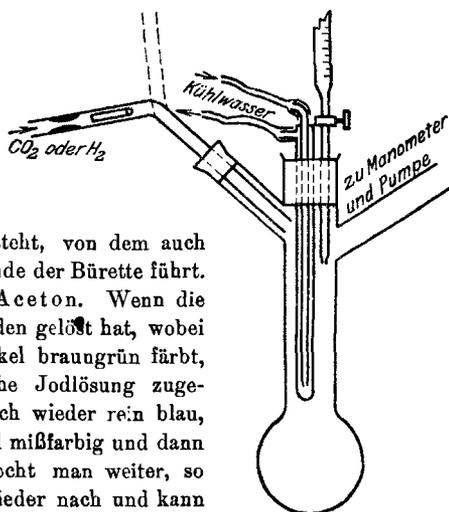


Fig. 1.

¹⁾ Bei den Mol.-Gew.-Bestimmungen hatten wir früher (a. a. O.) Mano- meter und Pumpe an der Seite des Wägerohres angeschlossen, wobei durch die beim Evakuieren mitgerissenen Dämpfe die Substanz oft klebrig wurde.

Das rote Dijodid löst sich mäßig in kaltem, leichter in heißem Methyl- und Äthylalkohol, ebenso in Eisessig; in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform ist es schwer löslich. Zur Analyse wurde aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert (unter nachträglichem Zusatz von Äther): kurze, rote Nadeln vom Schmp. 232°. Wasser löst in der Kälte schwer, in der Hitze etwas leichter; diese Lösung ist farblos.

0.2206 g Sbst.: 0.3982 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1070 g Sbst.: 4.3 ccm N₂ (14°, 763 mm). — 0.1379 g Sbst.: 0.1082 g AgJ.

C₂₄H₂₂N₂J₂. Ber. C 48.7, H 3.7, N 4.7, J 42.9.

Gef. » 49.2, » 3.2, » 4.8, » 42.4.

Der Wert für Wasserstoff ist zu niedrig, da etwas Wasser verloren ging. Das Jod wurde aus der wäßrigen Lösung direkt mit AgNO₃ gefällt.

Natrium-hexanitro-kobaltiat fällt aus der wäßrigen Lösung des Jodids ein gelbes, schwer lösliches Hexanitro-kobaltiat, das bei 121—122° unter Zersetzung schmilzt; mit Überchlorsäure ein schwer lösliches, aus heißem Wasser in feinen Nadeln krystallisierendes Perchlorat vom Schmp. 257°. Mit Platinchlorwasserstoffsäure ein helles, fast farbloses Platinsalz.

Synthese der *N,N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridiniumsalze aus γ,γ' -Dipyridyl und Benzylchlorid.

Das Dichlorid wurde erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von wasserfreiem γ,γ' -Dipyridyl mit 2 Mol Benzylchlorid im zugschmolzenen Rohr auf 150°. Mit Äther gewaschen, bildet es eine farblose, feinkrystalline Masse, die in Wasser leicht löslich, aber nicht hygroskopisch ist. Die wäßrige Lösung gibt mit Jodkalium-Lösung eine Fällung von roten Krystallnadeln, die identisch sind mit dem Dijodid aus dem Radikal. Schmp. 233°. Das schwer lösliche Hexanitro-kobaltiat zersetzt sich bei 121°; das Perchlorat schmilzt bei 257°.

Rückbildung von *N,N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridinium aus den Dihalogeniden.

Die Identität der beiden Salzreihen folgt auch aus dem völlig gleichen Verhalten bei der Reduktion. Die alkoholischen Lösungen der Dihalogenide werden durch Natrium-amalgam sofort intensiv blau, die blauen Lösungen sind ebenso luftempfindlich, wie die direkt hergestellten Lösungen des Radikals. Gibt man Natrium-amalgam zur wäßrigen Lösung der Dihalogenide, so bleibt die Lösung lange farblos, wird nur etwas trübe, hingegen überzieht sich das Amalgam mit einer rötlichen Kruste — offenbar von in Wasser unlöslichem Radikal. Zinkstaub in Alkohol oder besser in Eisessig erzeugt dieselben blauen Lösungen wie Natrium-amalgam.

Da die Isolierung der festen Verbindung aus diesen Lösungen bisher noch nicht gelungen ist, haben wir die Absorptionsspektren der Lösungen des kristallisierten Radikals und der mit Zink reduzierten Dihalogenidlösungen verglichen und, soweit die rohe qualitative Methode es gestattet, völlige Identität gefunden: die ganz verdünnten Lösungen zeigen ein schmales Absorptionsband im mittleren Rot, außerdem fehlt das ganze Gelb; in etwas konzentrierteren Lösungen verschwindet zuerst auch das langwellige Rot, bald danach das kurzwellige. Am längsten bleibt das kurzwellige Blau sichtbar.

Oxydation des *N, N'*-Dibenzyl- γ, γ' -dipyridiniums mit Luft und mit Silbernitrat.

Dampft man die durch Luft-Sauerstoff oxydierten, braunen Lösungen des Radikals ein und behandelt den braunen, harzigen Abdampfrückstand mit Salzsäure, so kann man in der — eventuell eingeeengten — Lösung durch die Blaufärbung mit Zinkstaub und durch die angegebenen Fällungsreaktionen Dibenzyl-dipyridiniumsalz nachweisen. Der Anteil der in Salzsäure unlöslichen Produkte ist weit überwiegend.

Viel glatter verläuft die Oxydation mit Silbernitrat: Die feste Substanz wurde in eine alkoholische Lösung von überschüssigem AgNO_3 gegeben, einige Zeit bei Zimmertemperatur digeriert, dann von reichlich ausgefallenem Silber abfiltriert, das noch ungelöste Silber mit Salzsäure ausgefällt und das Filtrat im Vakuum-Exsiccator eingedunstet. Es hinterbleibt eine farblose, krystallinische Masse, die sich durch die Blaufärbung bei der Reduktion und die Fällungsreaktionen als Dibenzyl-dipyridiniumchlorid erweist.

Einwirkung von Säure auf Dibenzyl-dipyridinium.

Durch Mineralsäuren wird das Radikal schnell zerstört, schon in Eisessig hält es sich ja nicht lange unverändert. Genauer wurde die Einwirkung von Chlorwasserstoff-Eisessig untersucht: Eine Pastille der Substanz löst sich darin beim Umschütteln bald vollständig auf, ohne daß überhaupt Blaufärbung eintritt. Dunstet man die Lösung zur Trockne und zieht den dunklen Rückstand mit Wasser aus, so kann man darin reichlich Dibenzyl-dipyridiniumsalz nachweisen; ein hydriertes Dipyridyl-Derivat, das nebenbei noch entstehen müßte: z. B.



konnte bisher nicht isoliert werden.

Einwirkung von Stickoxyd auf Dibenzyl-dipyridinium.

Um nicht durch eine bloße Oxydationswirkung salpetriger Dämpfe getäuscht zu werden, wurde bei diesem Versuche auf möglichsten Luft-Ausschluß Wert gelegt:

Die Substanz befand sich, unter Methylalkohol, größtenteils ungelöst, in einer Waschflasche mit Schliffstopfen, die durch einen Flüssigkeitsabschluß gegen die äußere Atmosphäre geschützt war. Durch Einleiten von luftfreiem, mit Chromchlorür gewaschenem Kohlendioxyd von c aus (vergl. Figur 2)

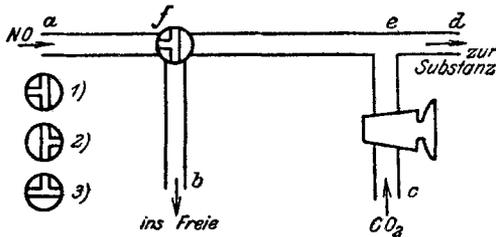


Fig. 2.

wurde die Luft vollständig verdrängt, zuletzt auch in dem kurzen Rohrstück zwischen e und dem Dreiwegehahn f (Hahnstellung 2). Das Stieksoyd wurde aus saurer Ferrosalz-Lösung durch Eintropfen von Nitrit entwickelt, mit Alkali gewaschen und solange (bei Hahnstellung 1) entwickelt, bis es vollständig farblos blieb. Dann wurde es (Hahnstellung 3) in langsamem Strome zur Substanz geleitet. Die Lösung blieb längere Zeit blau, da sich in dem Maße, wie ein Teil sich umsetzte, neue Substanz löste.

Nach etwa 1–2 Stunden war die Umsetzung beendet, die Lösung war hell braungelb. Erwärmt man diese Lösung im Reagensglas kurze Zeit zum Sieden, so färbt sie sich intensiv blau, beim Schütteln mit Luft verschwindet die Farbe. Zusatz von Alkali bewirkt bereits in der Kälte eine Blaufärbung, die, wenn man sie durch Luft zerstört, mehrfach wiederkehrt. Salzsäure allein gibt keine blaue Farbe, wohl aber auf Zugabe von Zinkstaub.

Bisher ist es noch nicht gelungen, aus der methylalkoholischen Lösung etwas Definiertes zu fassen; die Isolierung des anscheinend sehr interessanten Reaktionsproduktes wird aber weiter versucht.

Einwirkung von Luft-Sauerstoff auf das dimolekulare Benzyl-pyridinium ($\ast N, N'$ -Dibenzyl-[tetrahydro- γ, γ' -dipyridyl] \ast).

Qualitativ: Einwandfreie Versuche, welche zeigen, daß zur Bildung der blauen Lösungen Sauerstoff nötig ist, sind schon in unserer früheren Abhandlung¹⁾ mitgeteilt. Jetzt handelte es sich hauptsächlich darum zu zeigen, daß diese Oxydierbarkeit eine Veränderung des ursprünglichen Körpers zur Voraussetzung hat, die beim Erhitzen schnell vor sich geht. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, darf man natürlich erst nach dem völligen Wiedererkalten

¹⁾ A. 425, 198, 200 [1921].

Luft zulassen. Die Versuche lassen sich sehr gut in dem Apparat (Figur 1) ausführen, der oben für die Titration des Radikals mit Jod beschrieben ist. Es genügt aber schon die folgende Anordnung:

In ein mit Gummistopfen, Gas-Einleitungs- und -Ableitungsrohr versehenes Reagensglas bringt man die frisch bereitete Substanz nebst Äthylalkohol, vertreibt die Luft durch einen kräftigen H_2 -Strom¹⁾, mäßigt diesen und erhitzt dann erst zum Sieden. Dabei löst sich die — kalt sehr schwer lösliche — Substanz auf, die anfangs fast farblose Lösung wird sehr bald gelb bis gelbbraun, nicht aber blau. Nun kühlt man ab und läßt Luft Zutreten. In demselben Augenblick färbt sich der obere Teil der Flüssigkeit tief blau; bis auch die unteren Anteile blau werden, muß eine ganze Menge Luft hineingeschüttelt werden. Schließlich ist dann oben Luft-Überschuß, die Lösung also oben entfärbt und nur mehr unten blau. An Röhrenchen, die luftfrei mit der Substanz und Alkohol eingeschmolzen und dann erhitzt worden sind, kann man die Bläunung bei Zertrümmern des Glases besonders frappant zeigen.

Dieselben Versuche ohne Erhitzen ergeben gar keine Färbung. Daß hieran nicht die geringe Löslichkeit in kaltem Alkohol schuld ist, zeigt eine Wiederholung mit Chloroform als Lösungsmittel, das schon in der Kälte leicht löst und genau dieselben Erscheinungen wie Alkohol gibt. Ebenso verhält sich Aceton.

Erhitzt man die trockne Substanz in H_2 -Atmosphäre einige Zeit auf etwa 80° , so erhält man durch Aufnehmen der braunen Schmelze in kaltem Alkohol eine Lösung, die sich so verhält, wie die heiß aus unzersetzter Substanz bereitete. Auch solche Lösungen, die in der Kälte lange gestanden haben, oder die aus alter, bereits etwas braun gefärbter Substanz hergestellt sind, verhalten sich wie erhitzte Lösungen²⁾.

Überhaupt scheint die große Zersetzlichkeit des dimolekularen Benzyl-pyridiniums — auch in fester Form — primär viel weniger auf seiner Oxydierbarkeit zu beruhen, als auf einer Umlagerung, denn auch unter Luft-Abschluß ist es nach wenigen Tagen weitgehend zersetzt. Dibenzyl-dipyridinium ist unter diesen Bedingungen haltbarer.

Zum quantitativen Versuch diente der schon früher (a. a. O., S. 180) benutzte Apparat: ein Fraktionierkolben, dessen Ansatzrohr U-förmig als kurzes Manometer ausgebildet ist und dessen Hals nach Einfüllen des Lösungsmittels (Alkohol) und Einbringen der Substanz zugeschmolzen wird. Letztere liegt als Pastille in einem kurzen leichten Glas (Reagensglas-Boden), das im Halse des Kolbens durch eine mit geringer Reibung verschiebbare Kupferdrahtspirale festgehalten wird. Wenn der Apparat abgekühlt ist, wird

¹⁾ Kohlensäure, die viel bequemer wäre, scheint mit dem Körper zu reagieren; wie, muß noch aufgeklärt werden.

²⁾ Dafür sprechen schon unsere früheren Beobachtungen.

das Quecksilber eingefüllt; nach längerem Verweilen in einem Temperaturbad (20°) unter häufigem Umschütteln (zur Herstellung des Sättigungsdruckes des Alkohols) wird der Manometerstand abgelesen und dann auch das freie Ende des Manometers zugeschmolzen.

Man bringt wieder in das Temperaturbad und markiert auch den Quecksilberstand im zugeschmolzenen Manometer. Durch einen schnellen Ruck läßt man Spirale und Substanz in den Kolben fallen und kann sich nun überzeugen, daß auch nach längerem Verweilen bei 20° keine Druckabnahme eintritt. Nun erhitzt man den Kolben unter Schütteln auf freier Flamme auf etwa 80°, der Druck wird ziemlich groß, darum das zugeschmolzene Manometer! Nachdem schließlich alle Blaufärbung verschwunden ist, bringt man wieder auf 20°, öffnet die Spitze des Manometers und liest den neuen Druck ab.

Angew. Sbst.: 0.5057 g; Gasraum im Kolben: 263 ccm; Gasdruck (Atmosphäre + Manometersäule) vor der Oxydation: 758 mm, nachher 639 mm; also verbraucht 263 ccm O₂ von 20° und 119 mm Druck = 38.4 ccm von 760 mm und 0°; d. i. auf 338 g Sbst. (1 Mol) 25.7 l (= 1.15 Mol) O₂.

Der Verbrauch von 1 Mol Sauerstoff würde der Oxydation zum Dibenzyl-dipyridiniumhydroxyd entsprechen. Der geringe Mehrverbrauch mag auf teilweise Weiteroxydation dieses Hydroxyds zurückzuführen sein.

Dimolekulares Benzyl-pyridinium + Jod¹⁾.

Läßt man zu den unter luftfreiem Wasserstoff, am besten in dem Apparat Fig. 1., siedenden alkoholischen Lösungen des dimolekularen Benzyl-pyridiniums alkoholische (ⁿ/₁₀-) Jodlösung zutropfen, so ruft jeder Tropfen eine Blaufärbung hervor, die aber zunächst in der gelben Lösung wieder verschwindet²⁾, bald jedoch (wenn z. B. auf 0.4 g Sbst. etwa 1 ccm ⁿ/₁₀-Jod verbraucht war) bestehen bleibt. Die Lösung wird schließlich ganz dunkelblau und behält diese Farbe bei weiterem Jodzusatze lange Zeit bei; zuletzt tritt Aufhellung nach rotbraun ein.

In siedendem Aceton mit alkoholischer Jodlösung sind die Erscheinungen ähnlich; die anfangs gelben Lösungen werden durch Jod zunächst grün (Mischfarbe), dann blaugrün, dunkelblau und schließlich rotbraun.

Auch siedende Chloroform-Lösungen, mit Jod in Chloroform titriert, zeigen dasselbe Verhalten, die schließlich sehr dunkle Blaufärbung behält aber immer einen grünen Stich. Zuletzt wieder Aufhellung.

¹⁾ Diese Versuche sind größtenteils von Hrn. cand. chem. Th. König ausgeführt.

²⁾ Die gleiche Erscheinung — daß die heißen »gelben« Lösungen das blaue Radikal anfänglich zerstören — zeigt sich, wenn man Luft Zutreten läßt. Eine Erklärung wissen wir noch nicht.

Im allgemeinen dauerte eine Titration etwa $\frac{1}{2}$ –1 Stde.; die angewandten Substanzmengen waren 0.3–0.6 g, das Lösungsmittel 200–500 ccm, bei Chloroform nur 50–100 ccm. Die bis zum Verschwinden der Blaufärbung verbrauchten Jodmengen waren ziemlich wechselnd, z. B. auf 1 Mol (340 g) Sbst. in Alkohol 137 g und 145 g, in Chloroform 120 g und 82 g, in Aceton 165 g, d. h. immer in der Nähe von 1 g-Atom.

Die Reaktion verläuft durchaus nicht einheitlich. Zur Isolierung der entstandenen Jodide wurde das organische Lösungsmittel abgedampft bezw. abgedunstet, die braunen, schmierigen Rückstände mit warmem Wasser ausgelaugt — dabei bleibt viel ungelöst — und die wäßrigen Lösungen im Schwefelsäure-Exsiccator eingedunstet. Man erhielt so braunrote, halbsteife Krusten, die mit roten härteren Kristallen durchsetzt waren. Diese letzteren bleiben beim Behandeln mit wenig Wasser größtenteils ungelöst (= A), während der andere Teil in Lösung¹⁾ geht (= B). Das krystallinische Produkt A besteht aus fast reinem Dibenzyl-dipyridiniumdijodid, wie aus der Bildung des hochschmelzenden Perchlorats und der kräftigen Blaufärbung bei der Reduktion seiner Lösungen hervorgeht²⁾.

Die fast farblose Lösung B enthält ebenfalls etwas von dem Dijodid (mit Zink + Eisessig nachgewiesen), gibt jedoch mit Überchlorsäure ein Perchlorat, das schon beim Erhitzen unter Wasser schmilzt, daraus vorsichtig umkrystallisiert, den Schmp. 88–89° zeigt und identisch ist mit dem bei 89–90° schmelzenden Benzyl-pyridinium-perchlorat, das aus wäßriger Lösung von Benzyl-pyridiniumchlorid mit Überchlorsäure ausfällt.

Die Einwirkung von Jod auf kalte, kalt bereitete Lösungen des dimolekularen Benzyl-pyridiniums wurde der leichteren Löslichkeit wegen hauptsächlich in Chloroform-Lösung untersucht. Die Versuchsanordnung war genau wie oben. Die Lösung färbt sich nur schwach grünlich, nach Zusatz von nicht ganz 1 g-Atom Jod auf 1 Mol verschwand auch diese geringe Färbung. (Weiteres Jod erzeugt wie auch in anderen Fällen einen braunen Niederschlag.)

Durch Ausschütteln mit Wasser kann man der Chloroform-Lösung das gebildete Jodid entziehen. Es gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub nur eine ganz schwache, schnell vergehende Blaufärbung und erweist sich auch durch die Bildung des niedrig schmelzenden Perchlorats als reines Monojodid. Auch aus den mit überschüssigen Jodmengen versetzten Lösungen wurde nicht mehr Dijodid erhalten.

¹⁾ Zuerst tritt durch das Wasser nur Verflüssigung der Grundmasse ein, so daß zwei flüssige Schichten entstehen (wie mit Phenol und Wasser).

²⁾ Aus den Chloroform-Lösungen krystallisiert das rote Dijodid teilweise beim Stehen von selbst aus.

Einmal wurde die Menge des ionisierbaren Jods bestimmt: 0.3842 g Subst., in kaltem Chloroform gelöst und kalt titriert, verbrauchten 9.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung; die Chloroformlösung wurde erschöpfend mit Wasser ausgeschüttelt und darin Jod nach Volhard bestimmt: verbraucht 6.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodan; also ist etwa $\frac{2}{3}$ des Jods ionogen.

Wird das dimolekulare Benzyl-pyridinium ohne Lösungsmittel in dem Dreihalskolben unter H_2 -Atmosphäre durch Erwärmen auf 80° zersetzt und dann in kaltem Chloroform gelöst, so tritt nun auf Jodzusatz (genau wie mit Luft) kräftige Blaufärbung ein, und in dem isolierten Jodidgemisch ist reichlich Dijodid enthalten.

Die Untersuchung, die auch mit andern hierher gehörigen Verbindungen schon weitere Resultate geliefert hat, wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Halle a. S., am 9. Dezember 1921.

47. Paul Pfeiffer: Chinhydrone der Maleinsäure-anhydrid-Reihe (unter experimenteller Mitarbeit von E. Flater).

(Eingegangen am 26. November 1921.)

In einer vor kurzem mit Th. Böttler¹⁾ veröffentlichten Mitteilung habe ich gezeigt, daß sich von den Säure-anhydriden vom Typus des Maleinsäure-anhydrids charakteristische chinhydron-artige Verbindungen ableiten, so daß das Maleinsäure-anhydrid, welches in derselben konstitutionellen Beziehung zum Furan steht wie Chinon zum Benzol, chinoiden Charakter besitzt.

Maleinsäure-anhydrid und seine Verwandten geben nämlich mit zahlreichen aromatischen Verbindungen, mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Aminen usw., mehr oder weniger tieffarbige Lösungen, deren Farben denjenigen Gesetzmäßigkeiten gehorchen, die uns von den Chinhydrone her geläufig sind. Einige der in den Lösungen vorhandenen Additionsprodukte konnten auch im festen, krystallisierten Zustand isoliert werden.

Es war nun von Wichtigkeit, genau festzustellen, inwieweit wir den Typus des Maleinsäure-anhydrids, also auch den des Chinons, verändern dürfen, ohne daß die Fähigkeit zur Bildung chinhydron-artiger Verbindungen verloren geht. Dann war es notwendig, die bisher nur recht geringe Zahl isolierter Chinhydrone der Anhydrid-Reihe erheblich zu vermehren, um so die neue Verbindungsklasse gut charakterisieren zu können. Über die Resultate der nach diesen beiden Richtungen hin durchgeführten Untersuchungen soll im Folgenden be-

¹⁾ B. 51, 1819 [1918].