

sieren. Schon nach einem 1-maligen Durchgang wächst der Brechungsindex beträchtlich ($n_{15} = 1.4908$), und es wird fast vollständige Dehydrogenisation erreicht. Dieses Dehydrogenisationsvermögen bleibt für das Piperidin erhalten, geht aber für das Cyclohexan gänzlich verloren, da hier auch nicht einmal Spuren von Wasserstoff entbunden werden. Nach dem Abkühlen des Rohres im Wasserstoff-Strom bei 150° zeigen beide Katalysatoren überhaupt kein Reduktionsvermögen mehr, behalten jedoch ihre Dehydrogenisationswirkung für Piperidin bei.

In bezug auf weniger stark metallisierte Asbestfäden zeigte sich, daß auch nur 10-proz. Palladiumasbest noch gute Reduktionswirkungen gegenüber Pyridin besitzt; denn schon nach 1-maligem Durchleiten beobachteten wir in zwei Versuchen, die mit einem kleinen Rohr ausgeführt wurden, welches 8 g 10-proz. Palladiumasbest, d. h. nur 0.8 g Palladiumschwarz, enthielt, für das Kondensat: $n_{15} = 1.4646$ und 1.4604 .

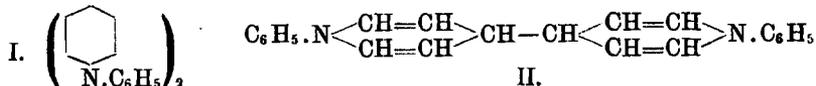
25. E. Weitz, Th. König und L. v. Wistinghausen: Über freie Ammonium-Radikale, V.: Vergleich von *N,N'*-Dibenzyl- und *N,N'*-Diphenyl- γ,γ' -dipyridinium¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1923.)

In unseren vorhergehenden Mitteilungen²⁾ über freie Pyridinium-Radikale sind hauptsächlich *N*-benzyl-haltige Produkte behandelt worden. Während nun die entsprechenden *N*-Alkyl-Verbindungen sich anscheinend im Verhalten kaum von den benzyl-substituierten unterscheiden, hat die genauere Untersuchung der *N*-Phenyl-Körper jetzt verschiedene neue Gesichtspunkte ergeben.

Schon die Reduktion des *N*-Phenyl-pyridiniumchlorids verläuft recht merkwürdig: Reduziert man nach der von A. W. Hofmann³⁾ angewandten Methode in wäßriger Lösung mit Na-Amalgam, so entsteht die erwartete »Leukoverbindung«⁴⁾ Bis-*N*-phenyl-pyridinium (I) bzw. *N,N'*-Diphenyl-tetrahydro-dipyridyl (II) nur in kleiner



Menge, weit überwiegend bildet sich ein monomolekulares Produkt, *N*-Phenyl-(1.4- oder 1.2-)dihydro-pyridin (III oder IV), dessen Natur sich aus seiner Zusammensetzung, dem Mol.-Gew. und der Umwandlung (durch Jod) in *N*-Phenyl-pyridiniumjodid ergibt. Arbeitet man hingegen in dauernd neutraler (bzw. eben saurer) Lösung, z. B. mit Na-Amalgam + Al-Salz, so bildet sich nur die Leukoverbindung; hält man andererseits die Reduktionsflüssigkeit von vornherein alkalisch, so entsteht fast ausschließlich das Dihydroprodukt.

¹⁾ Die hier mitgeteilten Dinge sind größtenteils am 19. Januar d. J. im Bezirksverein Braunschweig des »Vereins Deutscher Chemiker« (s. Z. Ang. 36, 172 [1923]) und am 12. Mai d. J. in Hannover auf der Hauptversammlung der »Deutschen Bunsen-Gesellschaft« (s. Ch. Z. 47, 442 [1923]) von mir vorgetragen worden. Weitz.

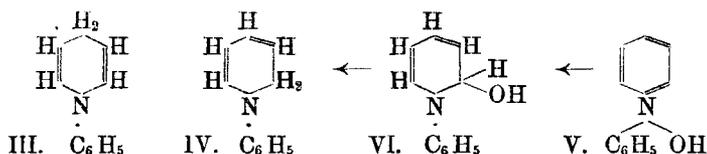
²⁾ B. 55, 395, 2864 [1922]. ³⁾ B. 14, 1503 [1881].

⁴⁾ Über die Formulierung und Bezeichnung s. B. 55, 402, 2867 [1922].

Man könnte vermuten, letzteres sei durch Reduktion primär gebildeter und dann in γ -Stellung dissoziierter Leukoverbindung (der Formel II) entstanden:



Diese Auffassung, die in einem analogen Falle von Emmert und Varenkamp⁵⁾ vertreten wird, steht jedoch im Widerspruch mit der direkten Beobachtung über die Reduzierbarkeit unserer Leukoverbindung, trägt außerdem dem Einfluß der Alkalität des Reduktionsmediums keine Rechnung. Gerade hier liegt aber der Schlüssel zur Erklärung: In der alkalischen Lösung bildet sich freies Phenyl-pyridiniumhydroxyd (V) und durch dessen Umlagerung dann die Pseudobase (VI)⁶⁾; diese ist als Aldehyd-Abkömmling (ringförmiges Aldehyd-ammoniak) leicht reduzierbar und liefert dabei das zugehörige Amin, eben die Dihydroverbindung (IV).



Daß gerade in der *N*-Phenyl-, nicht aber in der *N*-Benzyl- (oder -Alkyl-) Reihe, diese Komplikation eintritt, betrachten wir als eine Folge des »schwach basischen« Charakters, d. i. der Unbeständigkeit, die das *N*-Phenyl-pyridiniumhydroxyd mit allen Phenyl-ammoniumhydroxyden gemeinsam hat; die Umlagerung eines quaternären Pyridiniumhydroxyds in die Pseudobase ist eben in ihrem Effekt ganz gleichbedeutend mit dem Zerfall eines gewöhnlichen Ammoniumhydroxyds in Amin + Wasser (oder Alkohol usw.).

Die Reduktion des *N*-Phenyl-pyridiniumchlorids zur Leukoverbindung läßt sich in rein wäßriger Lösung auch mit Zinkstaub oder Al-Amalgam durchführen, während wäßrige Lösungen der *N*-Benzyl- oder -Alkyl-pyridiniumsalze durch diese Metalle nicht reduziert werden. Betrachten wir die Bildung der Leukoverbindungen, mindestens primär, als einfache Verdrängung der freien Pyridinium-Radikale aus ihren Salzen durch ein unedleres Metall, so müssen also *N*-Phenyl-pyridinium-Radikale edler sein als die entsprechenden *N*-Benzyl- oder -Alkylverbindungen.

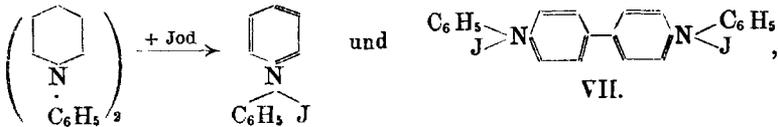
Diese Auffassung hat sich bis jetzt durchgehend bewährt (s. w. u.), so auch bereits beim Studium der Leukoverbindung selbst. Wie früher ausgeführt⁷⁾, verhalten sich die *N*-benzyl-haltigen Leukoverbindungen fast in allen Reaktionen so, als ob sie einfach-molekulare, relativ unedle (mono-) Pyridinium-Radikale wären. Beim Bis-*N*-phenyl-pyridinium ist nur der Radikal-Charakter entschieden weniger ausgeprägt; dies

⁵⁾ Zur Erklärung der Bildung von *N*-Methyl- γ -phenyl-dihydropyridin bei der Reduktion von *N*-Methyl- γ -phenyl-pyridiniumjodid mit Na-Amalgam, B. 56, 494 [1923]. Vermutlich ist auch hier der schwach basische Charakter des zugehörigen Pyridiniumhydroxyds das ausschlaggebende Moment. Bei Mitteilung von Versuchen, die auch wir mit *C*-Phenyl-pyridiniumsalzen angestellt haben, werden wir später darauf zurückkommen.

⁶⁾ Oder die entsprechende *para*-Verbindung, die dann zur Verbindung III führt.

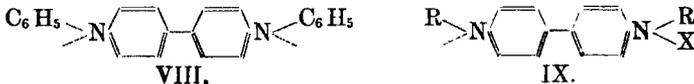
⁷⁾ s. z. B. E. 55, 2872, 2874 [1922].

zeigt sich besonders daran, daß seine reduzierende Wirkung auf quaternäre Dipyridiniumsalze (Auftreten der dunklen »Radikalfärbung«⁸⁾) viel schwächer ist. Mit Halogenen, Sauerstoff + CO₂, sowie Stickoxyd + CO₂ reagiert es noch ebenso wie die anderen Leukoverbindungen leicht unter Bildung von *N*-Phenyl-pyridiniumsalzen; daneben entstehen aber hier in allen Fällen auch *N,N'*-Diphenyl- γ,γ' -dipyridiniumsalze (VII)⁹⁾, z. B.



während die intakte *N*-Benzyl-Leukoverbindung nur in einem einzigen Falle¹⁰⁾ (mit NO + CO₂) Dipyridiniumsalz geliefert hatte. Wie dies gerade mit unseren Anschauungen über die Konstitution der Leukoverbindungen in bestem Einklang steht, werden wir demnächst zeigen.

Die für uns wichtigste Umwandlung, nämlich in das zugehörige *N,N'*-Diphenyl- γ,γ' -dipyridinium (VIII) erfährt die Leukoverbindung, wenn man sie in Benzol- oder Pyridin-Lösung bei Gegenwart von Methylalkohol



dem beschränkten Luftzutritt aussetzt. Das Radikal bildet rote Krystalle und ist sowohl in festem Zustande wie in Lösung weniger luft-empfindlich als das *N,N'*-Dibenzyl-dipyridinium. Sehr interessant ist sein Verhalten gegen die einzelnen Lösungsmittel: beim Erwärmen im offenen Rohr löst es sich in Methyl-, Äthylalkohol und Aceton mit gelbgrüner bis grüngelber, in Pyridin, Chloroform und Benzol mit gelber bis gelbbrauner Farbe. Die erstgenannten Lösungen werden beim Erkalten und Luft-Zutritt von oben her dunkelgrün und schließlich durch völlige Oxydation wieder entfärbt, die alkoholische schneller, die acetonische langsam; die Chloroform- und die Pyridin-Lösung färben sich an der Luft nur mehr oder weniger olivgrün, und die rein gelbe Benzol-Lösung ist anscheinend überhaupt nicht mehr luft-empfindlich. Jod färbt sämtliche Lösungen, außer der benzolischen, sofort dunkelgrün; nach Zusatz von 2 At. Halogen auf 1 Mol. des Radikals ist die Grünfärbung wieder verschwunden, und als Reaktionsprodukt bleibt das rote *N,N'*-Diphenyl-dipyridiniumdijodid (VII). Zusatz dieses Dijodids zu den gelben oder grüngelben Radikal-Lösungen ruft sofort tiefe Grünfärbung hervor.

In der vorigen Mitteilung ist kurz angeführt¹¹⁾, daß bei der Reduktion des Dijodids in organischen Mitteln dunkelgrüne, oxydable Lösungen entstehen, in denen das freie Diphenyl-dipyridinium vermutet wurde. Die neuen Beobachtungen mit dem isolierten Radikal zeigen, daß die grüne Lösungsfarbe nicht ihm selbst eigen sein kann, sondern Verbindungen zukommen muß, die zwischen dem Radikal und seinen endgültigen Oxydationsprodukten, dem Dihydroxyd oder dem Dijodid, liegen.

⁸⁾ Dipyridiniumsalz + Leukoverbindung \rightarrow Dipyridinium-Radikal bzw. -Halbradikal (s. w. u.) + Pyridiniumsalz; vergl. B. 55, 2874 [1922].

⁹⁾ bzw. ein weiteres Umwandlungsprodukt, wie mit O₂ (oder NO) + CO₂.

¹⁰⁾ B. 55, 2868 [1922]. ¹¹⁾ B. 55, 2874 [1922].

Tatsächlich läßt sich auch auf verschiedenen Wegen, durch Reduktion des Dijodids, durch unvollständige Jodierung des Radikals oder durch Wechselwirkung zwischen Radikal und Dijodid, ein Körper in Gestalt von dunklen, stahlblau glänzenden Krystallen erhalten, der dunkelgrüne Lösungen bildet und die Zusammensetzung 1 Mol. Radikal + 1 At. Jod hat.

Entsprechend der Zweiwertigkeit der Dipyridinium-Radikale kann man das neue, in Lösung radikal-artig ungesättigte »Jodür« auffassen als Halbradikal nach Formel IX (worin $R = C_6H_5$ und $X = J$), in dem der eine Pyridinkern noch als freies Radikal, der andere hingegen als normales Pyridiniumsalz enthalten ist. Es liegt nahe, das Halbradikal den tieffarbigsten Monochloriden, sog. »Subchloriden« der ebenfalls 2-wertigen Erdalkalimetalle an die Seite zu stellen und deswegen auch als Subjodid zu bezeichnen.

Während in organischen Medien, besonders bei Gegenwart von Essigsäure, die Reduktion des Diphenyl-dipyridiniumdijodids mit Zink oder Magnesium, selbst bei Siedehitze, nur zu den grünen Lösungen des Subjodids führt, also auf halbem Wege stehen bleibt, läßt sich aus der wäßrigen oder stark wasserhaltigen Lösung des Dijodids durch diese Metalle das freie Radikal als gelbbrauner Körper in fester Form abscheiden¹²⁾. Die Reduktion mit Natrium in Alkohol führt, über das Jodür hinweg, jedenfalls auch zum freien Radikal, die Erscheinungen werden hier aber durch die alkalische Reaktion der Lösung und das Auftreten von Hydroxydul getrübt. Diese dem Jodür analoge Verbindung (IX, $X = OH$) ist offenbar Träger der grünen Farbe, welche die Lösungen des freien Radikals an der Luft annehmen. Sie läßt sich aber nicht isolieren, da sie zum Unterschied von dem Jodür sehr zersetzlich ist, besonders in der Hitze. Wir führen diese Zersetzlichkeit darauf zurück, daß die *N*-Phenylpyridiniumhydroxyd-Hälfte sich so leicht in die Pseudobase umlagert und dann evtl. noch weitere Veränderungen erleidet¹³⁾.

Die Umlagerung zur Pseudobase erfolgt besonders leicht in den hydroxyl-freien Lösungsmitteln¹⁴⁾, aber auch in Alkohol schon viel leichter als in Wasser¹⁵⁾, genau wie die Bildung der »Pseudosalze«¹⁶⁾ aus den echten Pyridinsalzen; darum löst sich das Diphenyl-dipyridinium gerade in heißem Chloroform usw. mit gelber Farbe, d. h. scheinbar ganz ohne Oxydation.

Ein von dem Hydroxydul abgeleitetes »Sub-bicarbonat« (IX, $X = CO_3H$) bildet sich bei der Einwirkung von Sauerstoff (oder Stickoxyd) + CO_2 auf die Chloroform-Lösung des Bis-phenylpyridiniums; wahrscheinlich entsteht zunächst¹⁷⁾ das Di-bicarbonat (analog VII), das dann durch noch unveränderte Leukoverbindung halbseitig reduziert wird.

¹²⁾ Dies ist jedoch keine Darstellungsweise.

¹³⁾ Selbst-Oxydation und -Reduktion der Pseudobase in der früher, B. 55, 2865 Note 1 [1922], angedeuteten Weise.

¹⁴⁾ vergl. dazu die schönen Versuche von Decker und A. Kaufmann, J. pr. [2] 84, 425 [1911], über die Verteilung von *N*-Alkyl-isochinolinium-Basen und -Pseudobasen zwischen Benzol und Wasser.

¹⁵⁾ vergl. die Einwirkung von Alkali auf Diphenyl-dipyridiniumdijodid, im Versuchsteil.

¹⁶⁾ s. besonders Hantzsch, B. 52, 1544, 1569 [1919].

¹⁷⁾ wie aus Bis-benzylpyridinium mit $NO + CO_2$, vergl. B. 55, 2868 [1922].

Dieselben Verhältnisse nun, die sich beim Diphenyl-dipyridinium in so klarer Gestalt darbieten, finden wir in etwas verdunkelter Form wieder beim *N,N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridinium. Wie schon beschrieben, bildet dies Radikal braunrote, sehr luft-empfindliche Krystalle, löst sich jedoch merkwürdigerweise in organischen Mitteln mit dunkelblauer Farbe. Wir hatten aber bereits früher die auffällige Beobachtung gemacht¹⁸⁾, daß die ursprünglich blaue Aceton-Lösung beim Sieden in CO_2 -Atmosphäre braun-grüne Farbe annimmt und dann erst durch Jod wieder blau wird, und haben dann weiter gefunden, daß bei genügend langem Sieden in ganz luft-freier H_2 -Atmosphäre die alkoholische und die Aceton-Lösung (letztere auch in CO_2 !) des Radikals schließlich sogar rein braungelb wird; Sauerstoff oder Halogen oder Dibenzyl-dipyridinium-salze rufen sofort die tiefe Blaufärbung zurück. Daß die gelbbraunen Lösungen noch im wesentlichen das unveränderte Dibenzyl-dipyridinium enthalten, zeigt sich daran, daß sie bei der Titration mit Jod bis zum Verschwinden der aufgetretenen Blaufärbung noch rd. 2 At. Halogen auf 1 Mol. des Radikals verbrauchen, unter Bildung des zugehörigen Dijodids.

Die dunkelblaue Farbe der Lösungen des Radikals ist also nur vorgetäuscht und wird in Wirklichkeit verursacht durch einen geringen Gehalt an halboxydiertem Produkt, jedenfalls Hydroxydul (IX, $\text{R} = \text{C}_7\text{H}_7$ und $\text{X} = \text{OH}$), das dann beim Kochen, ähnlich, aber langsamer¹⁹⁾ als das Hydroxydul der *N*-Phenyl-Reihe, zerstört wird. Unter CO_2 -Atmosphäre behält die siedende alkohol. Lösung ihre blaue Farbe darum bei, weil die »basische« Hälfte des Halhydroxyds als (Bi-)Carbonat in der Ammonium-Form stabilisiert ist; in Aceton hingegen, als hydroxyl-freiem Lösungsmittel (s. o.), wird offenbar die geringe, durch Dissoziation aber immer nachgebildete Hydroxyd-Menge so schnell und vollständig in die Pseudobase usw. umgelagert, daß schließlich alles vorhandene Halbradikal zerstört wird.

Das Hydroxydul, und nicht freies Radikal, ist offenbar²⁰⁾ auch enthalten in den blauen Lösungen, die durch Zersetzung des Dibenzyl-dipyridiniumdihydroxyds entstehen. Bei seiner Bildung wird also in der früher²¹⁾ angedeuteten Weise nur die eine der beiden Pyridinium-hydroxyd-Hälften zersetzt.

Während das Hydroxydul bisher nur in Lösung bekannt ist bzw. angenommen wird, lassen sich die entsprechenden Sub-halogenide, die bereits von Emmert und Varenkamp näher beschrieben worden sind²²⁾, nach den bei der Phenylverbindung angedeuteten Methoden leicht in fester Form isolieren und bilden tief violette Krystalle von grünem Metallglanz.

¹⁸⁾ B. 55, 406 [1922].

¹⁹⁾ Weil ja ein Benzyl-pyridiniumhydroxyd viel beständiger ist!

²⁰⁾ In der neuesten Mitteilung von Emmert und Dörllein, B. 56, 2068 [1923], ist durch Umsetzung mit JH zum Jodür der Beweis dafür erbracht.

²¹⁾ B. 55, 2865 Anm. 1 [1922]; s. a. W. König, B. 56, 754 [1923].

²²⁾ B. 55, 2322 [1922]; in einer gleichzeitig damit erschienenen Mitteilung, B. 55, 2875 [1922], haben wir ebenfalls eine Bildung dieser prächtigen Substanzen beschrieben, ihre Zusammensetzung damals aber noch nicht feststellen können. (Näheres s. Versuchsteil.) Das Subchlorid des unsubstituierten Dipyridiniums ist bald darauf von Dimroth und Frister, B. 55, 3695 [1922], isoliert worden.

Bei diesen Halbradikalen macht die Reduktion der Dihalogenide durch Metalle in organischen Medien im allgemeinen halt, nur mit Natrium in siedendem Alkohol entstehen schließlich gelbbraune Lösungen, die sich an der Luft wieder blau färben und offenbar das freie Radikal enthalten. Aus wäßrigen Lösungen der Dihalogenide hingegen wird, genau wie in der Phenyl-Reihe, schon durch Zink oder Magnesium das freie Radikal abgeschieden. Es bildet sich auch bei der früher von uns beschriebenen²³⁾ Elektrolyse des Dichlorids in wäßriger, alkoholischer oder Aceton-Lösung als gelbbrauner Überzug an der Quecksilber-Kathode; beim Abblättern setzt es sich dann mit noch gelöstem Dichlorid sofort zu blauem Subchlorid um, ebenso an der Kathode selbst, sobald der Strom unterbrochen wird.

Nach den neuen Feststellungen über die Farbe der Radikal-Lösungen ist noch ein Wort über die Bildung der Radikale aus den Leukoverbindungen zu sagen. Wie wir früher beim *N*-Benzyl-Radikal gezeigt haben²⁴⁾, entstehen die blauen Lösungen nicht unmittelbar aus der Leukoverbindung (durch Oxydation), sondern die in der Hitze schnell verlaufende Reaktion führt über ein sehr oxydables, in Lösung gelbbraun gefärbtes Zwischenprodukt, das sich dann an der Luft oder durch Halogen mit blitzartiger Schnelligkeit blau färbt. Offenbar ist das vermeintliche Zwischenprodukt nichts anderes als bereits das fertige Dibenzyl-dipyridinium. Die beiden γ -H-Atome, durch die sich, der Zusammensetzung nach, die Leukoverbindungen von den Radikalen unterscheiden, werden demnach nicht erst durch ein von außen hinzutretendes Oxydationsmittel weggenommen, sondern müssen 'sonst irgendwie verbraucht werden, etwa zur Hydrierung eines anderen Anteils der Leukoverbindung, einer Art von »Disproportionierung«; der genauere Reaktionsverlauf ist nicht immer unklar, für die Entstehung größerer Mengen der Radikale (Abscheidung von Kristallen) scheint Sauerstoff trotz allem nötig zu sein.

Unsere sonstigen Angaben über das Dibenzyl-dipyridinium-Radikal und seine Umsetzungen werden durch die neuen Anschauungen über die Farbe in keiner Weise berührt; insbesondere folgt aus unseren zahlreichen alten und neuen Bestimmungen des Halogen- und Sauerstoff-Verbrauchs, daß die Zweifel, die Emmert²⁵⁾ neuerdings, nach Auffindung der Halbradikale, über die Zusammensetzung unseres Dibenzyl-dipyridinium-Radikals äußert, ungerechtfertigt sind²⁶⁾.

Im Übrigen formulieren Emmert²⁷⁾ und Dimroth²⁸⁾ die Halbradikale anders als wir, nämlich als Komplexverbindungen (X) von 1 Mol. Radikal mit 1 Mol. Dihalogenid, und sehen in der Existenz dieser »Chinhydrone«

²³⁾ B. 55, 2883 [1922].

²⁴⁾ A. 425, 200 [1921]; B. 55, 401, 402, 410 und 2873 [1922].

²⁵⁾ B. 56, 86 [1923]. — Die von Emmert und Varenkamp, B. 56, 195 [1923], durch Reduktion der blauen Hydroxydul-Lösungen mit Na-Amalgam erhaltenen roten Lösungen sind sicher sehr uneinheitlich.

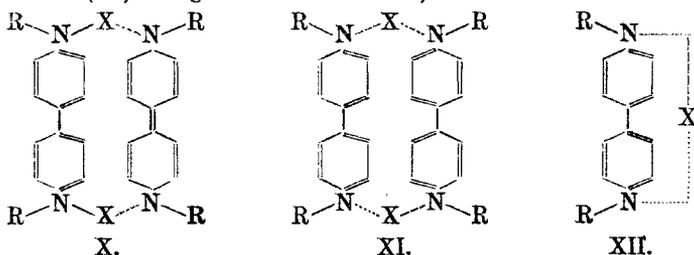
²⁶⁾ Es enthält nur oberflächlich, von der Art der Isolierung her, etwas oxydiertes Produkt, wohl als Bi-carbonat; darum erscheinen auch die ursprünglich braunroten Krystalle hernach grünschwarz.

²⁷⁾ B. 55, 2322 [1922], 56, 4911 [1923].

²⁸⁾ B. 55, 3693 [1922]. Auch W. König, B. 56, 754 [1923], hat sich dieser Ansicht angeschlossen.

einen Beweis für die von ihnen verteidigte Chinon-Formel (XIII) unserer »Dipyridinium-Radikale«; die Möglichkeit, die Chinhydrone als Halbradikale zu formulieren, ziehen die beiden Autoren gar nicht in Betracht. Nachdem sich aus unseren Versuchen ergeben hat, daß die Ganzradikale auch in Lösung relativ hell gefärbt sind, spricht die intensive Farbe der Halbradikale allerdings für einen chinhydrone-artigen Charakter; dieser läßt sich aber ebensogut mit unserer Formel vereinbaren, wenn man annimmt, daß ein Ausgleich von Affinitätsresten zwischen dem Anion und der Radikalhälfte stattfindet.

Von den beiden so möglichen Konstitutionsformeln XI und XII genügt die einfache (XII) eines »intramolekularen Chinhydrone« allen Anforderungen, sie ist übrigens infolge der Ionisation²⁹⁾ (s. w. u.) mit der dimolekularen (XI) so gut wie identisch³⁰⁾. Noch besser scheint es, ent-



sprechend der Willstätter-Piccard'schen³¹⁾ Formulierung des Wursterschen Rots und der Triphenyl-methan-Farbstoffe, die Affinität der Anionen und den ungesättigten Zustand der Pyridinium-Reste gleichmäßig über beide Molekülhälften zu verteilen; dann werden die Formeln XI und XII ganz symmetrisch, und es zeigt sich, daß auch der Unterschied zwischen X und XI recht gering ist³²⁾.

Der Vergleich mit dem Wursterschen Rot läßt sich noch weiter ausführen: Rein formal könnte man nämlich bei diesem (und seinen Homologen) den halogen-freien Anteil des »Chinhydrone«, das alkylierte *p*-Phenylendiamin, ebenfalls chinoid formulieren, als Chinon-diimonium-Radikal, und dann das Ganze durch Formel XIa, die sich wieder in zwei identische Hälften analog XII teilen ließe, ausdrücken. Ob dies hier zugänglich ist, muß noch untersucht werden³³⁾, zumal das Wurstersche Rot keinen Radikal-Charakter hat. Ein wichtiger Unterschied zwischen XI und XIa liegt jedenfalls darin, daß in XIa die Radikal-Form chinoid ist, in XI hingegen benzoid, also begünstigter.

²⁹⁾ im Krystall »Ionengitter«.

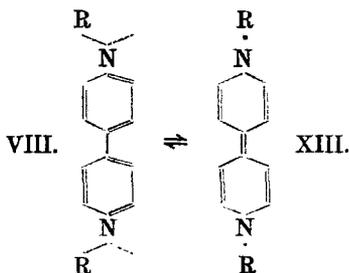
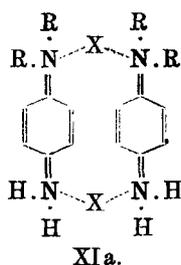
³⁰⁾ in den Formeln XI und XII sind die »Nebervalenzen« punktiert, die fünften Stickstoff-Valenzen (»Salz«-Valenzen) gestrichelt gezeichnet. Sie sind, im Grunde genommen, identisch (s. w. u.), und jede entspricht einer halben Haupt-(Elektro-)Valenz, ähnlich der Affinitätserteilung, die man in den Krystallgittern der anorganischen Salze annimmt.

³¹⁾ B. 41, 1458 [1908].

³²⁾ In einer soeben erschienenen Mitteilung ersetzen Emmert und Döllein, B. 56, 2069 [1923], die Formel X durch das Symbol Xa, das u. E. der Formel XI noch näher kommt.



³³⁾ Diese Versuche sind bereits im Gange.



Von der physikalisch-chemischen Seite betrachtet, sind die Halbradikale eine ganz selbständige, scharf von den Radikalen und Dihalogeniden unterschiedene Oxydationsstufe. Dies folgt schon daraus, daß die Reduktionswirkung der meisten Metalle, und von Chromchlorür, auf die Dihalogenide bei der Entziehung eines einzigen Halogenatoms endgültig stehen bleibt, und zeigt sich besonders auffallend in dem verschiedenen Verhalten des Dibenzyl-dipyridiniums und seines Subchlorids gegen Eisessig: Während das letztere nach völliger Auflösung in Eisessig noch rund 1 At. Jod zur Entfärbung verbraucht, wie die Theorie verlangt, genügen beim freien Radikal dann bereits 0.2—0.3 At. Halogen (statt 2!); es ist offenbar so viel unedler als das Halbradikal, daß es durch die Säure, unter Salzbildung einerseits und (da Wasserstoff nicht oder kaum frei auftritt) Reduktion andererseits, fast vollständig zerstört wird³⁴⁾ ^{34a)}.

Wenn die Halbradikale also wirklich dimolekulare Chinhydronen wären, so müßten ihre Komponenten außerordentlich fest aneinander gebunden sein, wie denn auch die dunklen Lösungen beim Erhitzen oder Verdünnen keine auf Dissoziation hinweisende Aufhellung zeigen. Tatsächlich hat jedoch die Mol.-Gew.-Bestimmung des Dibenzyl-dipyridinium-subchlorids in siedendem Methylalkohol Werte ergeben, die fast nur $\frac{1}{4}$ des für ein Chinhydron berechneten ausmachen. Das ist nur vereinbar mit der Anschauung, daß das Halbradikal monomolekular (XII) oder aus zwei identischen Hälften (XI) aufgebaut und außerdem noch fast vollständig in Ionen zerfallen ist. Ein Chinhydron, dessen organische Komponenten durch die Halogenatome zusammengehalten werden (X) oder überhaupt in sich ungleich sind (X und Xa), müßte bei der weitgehenden Spaltung in 4 Bruchstücke auch alle Anzeichen des Zerfalls in die schwächer gefärbten bzw. ungefärbten Komponenten geben.

Aber das Bemerkenswerte an den Dipyridinium-Halbradikalen ist ja nicht ihre dunkle Farbe, denn solche halboxydierte Produkte sind meist tief-

³⁴⁾ Essig, die früheren, B. 55, 404 [1922], Mol.-Gew.-Bestimmungen dieses Radikals in Eisessig, die übrigens längst ohne theoretische Bedeutung waren, sind also wertlos. — Bei dem Diphenyl-dipyridinium liegen die Dinge nicht so klar, hier verbraucht das Ganz- und das Halb-Radikal in Eisessig etwa gleich viel (1 At.) Jod.

^{34a)} Zusatz bei der Korrektur: Diese Anschauung hat eine schöne Bestätigung erhalten durch den inzwischen von Frl. Fr. Richter ausgeführten Vergleich der Zersetzungsspannung von Dibenzyl-dipyridinium-chlorür und -dichlorid: Das Kathodenpotential ist (in $\frac{n}{40}$ -alkohol. Lösung) beim Chlorür um 0.4 Volt größer als beim Dichlorid, das Radikal also um 0.4 Volt unedler als das Chlorür. Bei der Elektrolyse des Dichlorids (s. a. w. u.) wird offenbar der Übergang in das Chlorür gemessen.

farbig, sondern ihre ungeheure Oxydierbarkeit³⁵⁾, die Radikal-Eigenschaften, die sie mit den Ganz-Radikalen gemeinsam haben. Für dies chemische Verhalten gibt das Wort Chinhydrone überhaupt keine Erklärung, das Problem ist also mit dieser Benennung in keiner Weise gelöst. Da Chinhydrone vielmehr rein chemisch einfach als Summe ihrer Komponenten gekennzeichnet sind, führt hier die Erörterung zurück zu der alten Streitfrage, ob für die Radikale selbst die Ammonium- oder die Chinon-Formel den Vorzug verdient.

Aus unsern früheren Untersuchungen des Dibenzyl-dipyridiniums geht hervor, daß seine sämtlichen Reaktionen in bestem Einklang mit der Radikal-Formel (VIII) stehen³⁶⁾, während die chinoide (XIII) höchstens das Verhalten gegen Halogen voraussehen läßt. Nachdem jetzt auch die beiden einzigen positiven Gründe für die Chinon-Formel, nämlich die Fähigkeit zur Chinhydrone-Bildung und die scheinbare Reduzierbarkeit der Chinone durch Na-Amalgam³⁷⁾ (die jetzt als Reduktion vom Halb- zum Ganz-Radikal erkannt ist) hinfällig geworden, und sowohl 4-wertiger Stickstoff als freie Radikale heute ganz geläufige Begriffe sind, ist kein chemisches Argument gegen die Ammonium-Formel mehr vorhanden.

Aber wir wollen uns gar nicht starr auf eine³⁸⁾ Formulierung festlegen, sondern betrachten die beiden zur Wahl stehenden Symbole, Chinon (XIII)^{38a)} und Radikal (VIII), als einander recht nahestehende, valenz-tautomere Zustände desselben Strukturgebildes, zwischen denen kontinuierliche Übergänge bestehen³⁹⁾. Für diese Auffassung liefert gerade der Vergleich von Dibenzyl- und Diphenyl-dipyridinium eine wichtige Stütze. Wie erwähnt, ist die Phenyl-Verbindung in festem Zustand und in Lösung, als Ganz- und Halb-Radikal erheblich weniger oxydierbar, sie ist edler als die Benzyl-Verbindung. Den gleichen Unterschied zwischen *N*-phenyl- und *N*-benzyl-haltigen Radikalen hatten wir schon bei der Reduktion der einfachen quaternären Pyridiniumsalze (s. Anfang dieser Mitteilung) festgestellt; er hat sich durch Vergleich der elektrolytischen Zersetzungsspannung von Diphenyl- und von Dibenzyl-dipyridiniumsalzen auch quantitativ bestimmen lassen und beträgt in (ⁿ/₄₀-)alkohol. Lösung 0.2 Volt⁴⁰⁾. Wenn wir nun die, wohl be-

³⁵⁾ Bevor wir die Dipyridinium-Struktur erkannt hatten, haben Dimroth und Emmert, nach den Reaktionen, ebenfalls auf das Vorliegen von (mono-Pyridinium-) Radikalen geschlossen; vergl. B. 54, 2934 und 3168 [1921].

³⁶⁾ s. z. B. B. 55, 2870 [1922]. ³⁷⁾ Emmert und Werb, B. 55, 1355 [1922].

³⁸⁾ wie Dimroth und Emmert dies tun.

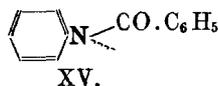
^{38a)} Hr. II. Decker macht mich freundlichst darauf aufmerksam, daß er, zusammen mit G. Dunant, schon vor Jahren (s. B. 42, 1176 [1909]) durch Reduktion des *N*-Methyl-acridons eine ähnliche chinoide Verbindung, das Dimethyl-bi-acriden $\text{CH}_2 \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} > \text{C}=\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{CH}_3$ als gelben, ungesättigten Körper erhalten hat; nähere Angaben über das Verhalten finden sich a. a. O. nicht. Vermutlich ist die Deckersche Verbindung weniger oxydierbar als unsere Chinon-Radikale, da 4 von den 5 Doppelbindungen (der Formel XIII) in Benzolkernen festgelegt sind. Weitz.

³⁹⁾ siehe unsere früheren Ausführungen, B. 55, 2868 [1922]. Auch für die Halb-radikale mag eine analoge Tautomerie $\text{XI} \rightleftharpoons \text{X}$ bestehen.

⁴⁰⁾ Näheres über diese von Fr. Richter ausgeführten Messungen wird in einer besonderen Abhandlung »Über die Elektroaffinität ringförmiger Ammonium-Radikale«, a. a. O. mitgeteilt.

rechtigte, Annahme machen, daß bei unseren Radikalen »unedler« identisch ist mit »ammonium-artiger«, so muß also die Affinitätsverteilung beim benzyl-haltigen Radikal mehr nach der Ammonium-, beim phenyl-haltigen mehr nach der chinoiden Form hin liegen. Das steht aber ganz im Einklang mit der alten Tatsache, daß der Stickstoff in phenyl-substituierten Aminen dem 5-wertigen (»Ammonium«-)Zustand widerstrebt. Die beiden charakteristischen Merkmale der *N*-Phenyl-pyridinium-Radikale, ihre Edelkeit und der »schwach basische« Charakter ihrer Hydroxyde, entspringen also derselben Wurzel.

Noch geringer als bei den Phenylaminen ist bekanntlich die Neigung zur Bildung des Ammonium-Typs bei den Acylaminen, d. h. den Säureamiden; bei einem *N,N'*-Diacyl-dipyridinium müßte daher die Chinon-Formel noch bevorzugter sein als bei der Phenyl-Verbindung. Tatsächlich haben auch die beiden bis jetzt bekannten Vertreter dieser Kategorie, das Dibenzoyl- und das Diacetyl-Derivat nur noch relativ schwach ausgeprägten Radikalcharakter und werden, wie Dimroth und Frister⁴¹⁾ dies bei ihrer Verbindung tun, besser als Diacyl-dihydrodipyridyle (XIV, worin $R = C_6H_5$ bzw. CH_3) bezeichnet. Die Dibenzoylverbindung ist früher von uns auf Grund einzelner⁴²⁾ Mol.-Gew.-Bestimmungen als monomolekulares *N*-Benzoyl-pyridinium (XV) angesprochen worden; nach seinem ganzen Verhalten stehen wir jedoch nicht an, ihm die seinerzeit schon diskutierte⁴³⁾ neue Formel XIV ($R = C_6H_5$) eines *N,N'*-Dibenzoyl-dihydrodipyridyls zu geben.



Außer der Substitution hat aber auch die Natur des Lösungsmittels einen entscheidenden Einfluß auf den Charakter der Dipyridinium-Radikale. Wir hatten beim Dibenzyl-dipyridinium gefunden, daß seine Oxydierbarkeit in der Reihenfolge: wasserhaltige, alkoholische, Aceton- und Chloroform-Lösung ab- und die Reduzierbarkeit seiner Salze in derselben Reihenfolge zunimmt⁴⁴⁾, und haben jetzt genau dieselbe merkwürdige Abstufung beim phenyl-haltigen Radikal wieder festgestellt. Durch Messung⁴⁵⁾ der Zersetzungsspannung, die z. B. für Dibenzyl-dipyridiniumsalze in Alkohol um 0,2, in Aceton⁴⁶⁾ um 0,3 Volt kleiner ist als in Wasser (¹/₄₀-Lösungen), ist erwiesen, daß es sich hier tatsächlich um Änderungen der Elektroaffinität des Dipyridinium-Radikals handelt.

Recht bemerkenswert ist der Parallelismus zwischen dieser Wirkung des Lösungsmittels auf die »Edelkeit« unserer Radikale und dem — längst bekannten — Einfluß des Mediums auf die Farbe⁴⁷⁾ der gelösten Pyridiniumhalogenide (besonders -jodide), den Hantzsch⁴⁸⁾ neuerdings durch eine

⁴¹⁾ B. 55, 1223 [1922].

⁴²⁾ Andere hatten den doppelten Wert ergeben, vergl. A. 425, 164, 176 ff. [1921].

⁴³⁾ A. 425, 170 [1921]; B. 55, 403 [1922]. ⁴⁴⁾ B. 55, 2869 [1922].

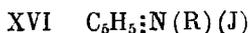
⁴⁵⁾ ebenfalls von Fr. Richter ausgeführt.

⁴⁶⁾ mit 10% Alkohol, da sonst die Löslichkeit zu klein ist.

⁴⁷⁾ vergl. Decker, B. 37, 2938 [1904]; Decker und Remfry, J. pr. [2] 79, 341 [1909]; Hantzsch, B. 42, 69 [1909], 44, 1783 [1911].

⁴⁸⁾ B. 52, 1544 [1919].

Isomerie zwischen Pseudo- und echter (komplexer) Ammoniumsalz-Form



(XVI und XVII) erklärt: In derselben Reihenfolge (Wasser, Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Chloroform), in der die gelösten Dipyridinium-Radikale edler erscheinen, wird auch die Farbe der gelösten Dipyridinium-dijodide dunkler. Im gleichen Lösungsmittel wiederum (z. B. in Wasser) ist das Jodid des edleren *N,N'*-Diphenyl-dipyridiniums erheblich stärker gefärbt als das der unedleren *N,N'*-Dibenzyl-Verbindung.

Dieselben Einflüsse — des Lösungsmittels oder der Substitution — welche bei den Dipyridinium-halogeniden die echte Ammonium-Form⁴⁹⁾ begünstigen, verschieben also auch das Gleichgewicht bei den Radikalen nach der Ammonium-Seite. In dieser Übereinstimmung sehen wir eine weitere Stütze für die Zweckmäßigkeit unserer Formulierung.

Beschreibung der Versuche.

I. *N,N'*-Dibenzyl-dipyridinium und Abkömmlinge.

(Bearbeitet von Th. König⁵⁰⁾.)

Nachträgliches über das Dibenzyl-dipyridinium.

1. Löslichkeit: Das Radikal löst sich in der Siedehitze in Benzol mit brauner Farbe; diese Lösung färbt sich an der Luft nicht blau, sondern wird schließlich nur mißfarbig dunkelbraun unter Abscheidung harziger Flocken. Wasser, das in der Kälte ohne Einwirkung ist, löst in der Siedehitze etwas mit blauer Farbe, offenbar unter Bildung von Hydroxydul. Ob es sich dabei primär um einen Vorgang $[\text{R}] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{R}]\text{OH} + \text{H}$ handelt, wobei der Wasserstoff evtl. anderweitig reduzierend wirken kann, sei noch dahingestellt.

2. Bildung aus dem Dijodid: Rein wäßrige Lösungen des Dijodids, solche in verd. Essigsäure oder in wäßrigem Aceton färben sich nach Zusatz von Zinkstaub nur vorübergehend blau bis violett, u. U. beschlägt sich auch das Metall nur mit einer voluminösen violetten Masse, dann verschwindet (evtl. durch erneuten Zink-Zusatz) die Färbung wieder, und der Zinkstaub erscheint etwas voluminöser. Dekantiert man diesen nun mehrfach mit Wasser, so erhält man beim Auskochen mit Aceton (anfängs blaue, später) braungelbe Lösungen, die an der Luft von oben her blau werden, also das freie Radikal enthalten.

Halogen-Verbrauch des *N,N'*-Dibenzyl-dipyridiniums.

1. In siedendem Äthylalkohol unter H_2 -Atmosphäre im früher⁵¹⁾ beschriebenen Apparat: Die Substanz löst sich sehr langsam, die Lösung wird beim Kochen allmählich grün, schließlich hell gelbbraun; die auf Zusatz von wenig Jod sofort eintretende Blaufärbung wird bei weiterem Sieden nicht wieder zerstört.

0.2470 g Sbst. verbr. 8.5 ccm 0.135-n. Jodlösung, d. i. 0.78 Mol. Jod auf 1 Mol. Radikal.

2. In siedendem Methylalkohol, unter CO_2 -Atmosphäre im gleichen Apparat: Die Lösung bleibt beim Kochen blau.

0.1582 g Sbst. verbr. 5.5 ccm 0.135-n. Jodlösung; d. i. 0.79 Mol. Jod auf 1 Mol. Radikal.

3. In kaltem Chloroform, zur Kontrolle der alten Bestimmungen:

⁴⁹⁾ Die Pseudo-Form der Salze entspricht also der Chinon-Form des Radikals; Näheres darüber in der besonderen Abhandlung »Über die Elektroaffinität usw.«

⁵⁰⁾ z. T. in Gemeinschaft mit Hrn. Kurt Fischer.

⁵¹⁾ B. 55, 405 [1922].

0.3408, 0.3376, 0.1906, 0.3658 g Sbst. verbr. 17,5, 15,5, 9,0, 18,0 ccm 0.1169-*n*. Jodlösung. — 0.2408 g Sbst.: 11,0 ccm 0.1076-*n*. Jodlösung. — 0.2360 g Sbst.: 10,1 ccm 0.0856-*n*. Jodlösung; d. i. 1.01, 0.91, 0.93, 1.01, 0.83, 0.62 Mol. Jod auf 1 Mol. Radikal.

0.2006 g Sbst. verbr. 10,4 ccm 0.1058-*n*. Bromlösung, d. i. 0.93 Mol. Brom auf 1 Mol. Radikal.

4. In siedendem Eisessig, CO₂-Atmosphäre: Das Radikal wurde, bevor mit dem Jod-Zusatz begonnen wurde, durch Erhitzen ganz in Lösung gebracht, was relativ schnell vonstatten ging. Von der Pastille ging dabei eine schwache Gasentwicklung aus (Wasserstoff?); in einem vorgelegten, mit KOH beschickten Azotometer sammelten sich jedoch nur wenige Zehntel Kubikzentimeter Gas an. Das Radikal war fast vollständig zerstört.

0.3035, 0.1508 g Sbst. verbr. 1,0, 1,05 ccm 0.135-*n*. Jodlösung; d. i. 0.075 und 0.16 Mol. Jod auf 1 Mol. Radikal.

Sauerstoff-Verbrauch des Radikals:

Die Bestimmungen wurden in der früher beschriebenen⁵²⁾ Weise ausgeführt.

0.4427 g Sbst. verbr. 11,0 ccm O₂ (13,5°, 761 mm). — 0.1535 g Sbst. verbr. 6,2 ccm O₂ (14°, 740 mm). — 0.1773 g Sbst. verbr. 6,5 ccm O₂ (14°, 760 mm). — 0.2186 g Sbst. verbr. 7,1 ccm O₂ (15°, 756 mm); d. i. 0.72, 1.13, 1.02, 0.81 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Radikal.

N, N'-Dibenzyl- γ, γ' -dipyridinium-subjodid

(IX, R = C₇H₇ und X = J).

Dies von Emmert und Varenkamp⁵³⁾ schon beschriebene Subjodid ist enthalten in den grünen Lösungen, deren Entstehung durch Reduktion des Dibenzyl-dipyridiniumdijodids mit Metallen oder Bis-benzyl-pyridinium früher mitgeteilt worden ist. Nach letzterer Methode kann man es auch sehr bequem im Reagensglas krystallisiert darstellen: Die heiß bereitete Lösung des Dijodids in Methylalkohol wird noch warm mit einer ziemlich konz. kalten Lösung der Leukoverbindung in Aceton oder Chloroform in mäßigem Überschuß versetzt; das Subjodid krystallisiert fast sofort aus, wird auf der Nutsche durch Auswaschen mit Chloroform von einem farblosen Nebenprodukt getrennt und dann mit Äther nachgespült und getrocknet: dunkelviolette, metallglänzendes Krystallpulver.

Durch Wechselwirkung der Leukoverbindung mit etwas — durch Oxydation entstandenem — Dibenzyl-dipyridiniumdibromid ist offenbar auch das krystallisierte Halbradikal, Bromür, entstanden, das wir seinerzeit⁵⁴⁾ aus der Lösung der Leukoverbindung in Äthylenbromid (oder dergl.) erhalten, aber wegen der minimalen Menge noch nicht erkannt hatten; die Lösung der Leukoverbindung in Jodmethyl hat dann in analoger Weise das schwer lösliche, leichter isolierbare Jodür geliefert, dessen Natur sich leicht feststellen ließ. Am reinsten entsteht das Jodür durch Umsetzung des Radikals mit seinem Dijodid:

Ein langhalsiger Rundkolben (300 ccm Inhalt) trägt in einem doppelt durchbohrten Stopfen einen eingehängten Röhrenkühler und den einen Schenkel eines T-Rohres, dessen beide andere Enden durch Hähne mit der Wasserstrahlpumpe bzw. einem CO₂-Kipp-Apparat in Verbindung stehen. Nachdem Dijodid und Lösungsmittel in den Kolben gebracht sind, verdrängt man durch abwechselndes Evakuieren und Nachlassen von CO₂ die Luft vollständig, kocht das Lösungsmittel luftfrei (wobei der Hahn zum CO₂-Kipp-Apparat immer, der andere nur gelegentlich zum Ablassen des Überdrucks geöffnet ist), läßt erkalten, lüftet bei geöffnetem CO₂-Hahn den Stopfen etwas zum Einwerfen der Radikal-Pastille, macht dann durch Evakuieren usw. wieder vollständig luftfrei und bewirkt schließlich durch längeres Kochen die Umsetzung der Komponenten. Aus 0.5 g Radikal, mit der

⁵²⁾ B. 55, 2879 [1922].

⁵³⁾ B. 55, 2322 [1922].

⁵⁴⁾ B. 55, 2875 [1922].

molekularen Menge (0.9 g) Dijodid in 100 ccm Methylalkohol etwa $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, wird so nach 12-stdg. Stehen in der Kälte unter CO_2 -Druck etwa 1 g (d. i. 75 % d. Th.) Subjodid erhalten.

Mit Methylalkohol und Äther in CO_2 -Atmosphäre gewaschen, derbe, metallisch grünschimmernde Täfelchen. Schmp. um 190° , etwas abhängig von der Heizgeschwindigkeit.

0.3202, 0.2012, 0.2578 g Sbst.: 0.1604, 0.1000, 0.1288 g Ag J.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{J}$. Ber. J 27.3. Gef. J 27.1, 26.9, 27.0.

Die blauen Lösungen in organischen Medien zeigen die früher beschriebene Verschiedenheit der Oxydations-Geschwindigkeit. Wasser löst erst beim Erwärmen, mit blauer Farbe, die Lösungen werden beim Abkühlen violett, in der Wärme wieder blau usw. In der alkohol. Lösung läßt sich das Subjodid durch metallisches Natrium oder einen reichlichen Überschuß von Bis-benzyl-pyridinium⁵⁵⁾ zum freien Radikal reduzieren: Die erhaltenen gelbbraunen Lösungen werden an der Luft wieder intensiv blau.

Die Titration mit Jod in siedendem Methylalkohol unter CO_2 -Atmosphäre (Apparat wie üblich) ging glatt von statten.

0.5208, 0.1902, 0.2002 g Sbst. verbr. 6.8, 2.8, 3.0 ccm 0.135-n. Jodlösung; d. i. 0.82, 0.92, 0.94 At. Jod auf 1 Mol. Subjodid.

N, N'-Dibenzyl- γ, γ' -dipyridinium-subchlorid (analog IX).

Diese, ebenfalls von Emmert und Varenkamp⁵⁶⁾ schon beschriebene Verbindung wird in reinem Zustand erhalten aus Dibenzyl-dipyridinium-Radikal + Dichlorid in methylalkohol. Lösung nach der beim Jodür beschriebenen Methode. Wegen der viel größeren Löslichkeit wird weniger Lösungsmittel (höchstens 50 ccm auf 1 g Radikal) verwendet (das sonst so schwer lösliche Radikal löst sich in der warmen Dichlorid-Lösung schnell auf). Das Chlorür krystallisiert aus der äußerst intensiv blauviolett gefärbten, geradezu metallglänzenden Lösung erst allmählich aus und bildet schiefe rhomboeder-artige, schwarzviolette, metallisch glänzende Krystalle. Ausbeute etwa 1 g aus 1 g Radikal. Schmp. ca. 190° bei schnellem Erhitzen.

0.2282 g Sbst.: 0.0866 g Ag Cl.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 9.5. Gef. Cl 9.4.

Die Titration mit Jod in Eisessiglösung (unter CO_2 -Atmosphäre) ließ sich schon bei Zimmertemperatur glatt durchführen.

0.1408 g Sbst. verbr. 2.35 ccm 0.135-n. Jodlösung; d. i. 0.84 At. Jod auf 1 Mol. Subchlorid.

Mol.-Gew. in siedendem Methylalkohol: Die Bestimmungen wurden in dem früher beschriebenen⁵⁷⁾ Apparat in CO_2 -Atmosphäre ausgeführt. Die angegebenen Δ -Werte entsprechen den ersten, nach Stillstand des Thermometers abgelesenen Werten; sie sind also, da die Temperatur später noch etwas anstieg, Minimal-, d. h. die Mol.-Gewichte Maximal-Werte. Bei 2 Versuchen wurde nach Beendigung der Bestimmung die Unversehrtheit des Chlorürs durch Jod-Titration nachgeprüft; die Bürette wurde mittels Gummistopfens an die Stelle des Chlorcalcium-Rohres auf den Tubus des Kühlrohres gesetzt.

0.1062 g Sbst. in 11.90 g Lösungsmittel: $\Delta = 0.050^\circ$. — 0.2690 g Sbst. in 16.85 g Lösungsmittel: $\Delta = 0.073^\circ$ und verbr. 5.0 ccm 0.135-n. Jodlösung (entspr. 0.94 At. Jod

⁵⁵⁾ Dadurch finden die früheren, bei der Einwirkung von Jod oder von O_2 auf heiße Lösungen der Leukoverbindung beobachteten Erscheinungen, vergl. B. 55, 411 [1922], ihre Erklärung.

⁵⁶⁾ B. 56, 492 [1923].

⁵⁷⁾ A. 425, 176 [1921]; B. 55, 406, Note 1 [1922].

auf 1 Mol. Chlorür). — 0.3084 g Sbst. in 15.34 g Lösungsmittel: $\Delta = 0.095^{\circ}$ und verbr. 5.5 ccm 0.135-n. Jodlösung (entspr. 0.90 At. Jod auf 1 Mol. Chlorür).

$C_{24}H_{22}N_2Cl$. Ber. Mol.-Gew. 373.5. Gef. Mol.-Gew. 166, 203, 197.

II. Die Reduktionsprodukte des *N*-Phenyl-pyridiniumchlorids. (Bearbeitet von L. v. Wistinghausen.)

Darstellung des *N*-Phenyl-pyridiniumchlorids.

Das *N*-Phenyl-pyridiniumchlorid bildet sich nach Zincke⁵⁸⁾ und W. König⁵⁹⁾, wenn man den aus Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid oder Pyridin-bromcyan mit Anilin leicht entstehenden sog. »Pyridinfarbstoff« durch heiße HCl spaltet, und ist aus seinem $HgCl_2$ -Doppelsalz durch Zersetzung mit H_2S isoliert worden. Bequemer und billiger ist die folgende Methode⁶⁰⁾: 150 g des Pyridinfarbstoffes werden mit 250 ccm Alkohol und 500 ccm konz. HCl im offenen Rundkolben mit eingehängtem Kühler gekocht, bis alles gelöst und die Farbe in Braungelb übergegangen ist, die evtl. noch etwas eingeeengte Flüssigkeit dann mit einer konz. $FeCl_3$ -Lösung (200 g kryst. Salz in 100 ccm H_2O) versetzt, und das ausgefallene, schon von W. König beschriebene Doppelsalz $C_{11}H_{10}NCl, FeCl_3$ aus siedendem Eisessig (20 g auf 100 ccm) umkrystallisiert; mit Eisessig und Äther gewaschen, Schmp. 158°, Ausbeute 120 g = 75% d. Th.

Das Doppelsalz wird in 1 l Wasser gelöst und zur Fällung des Eisens in der Siedehitze vorsichtig mit der auf das Eisen berechneten Menge fester Soda versetzt, bis die Flüssigkeit gegen Lackmus schwach alkalisch reagiert; die heiß filtrierte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert^{60a)}, kurz mit Tierkohle gekocht und dann zur Trockne gedampft, zuletzt auf dem Wasserbade. Zur Trennung vom Kochsalz wird der gelbliche, krystallinische Rückstand mit Alkohol ausgekocht, die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert und der Rest nach Zugabe von etwas Wasser in offener Schale auf dem Wasserbade, schließlich im Vakuum-Exsiccator abgedunstet; das Phenyl-pyridiniumchlorid erstarrt allmählich zu einer fast farblosen Krystallmasse, die für die weitere Umsetzung genügend rein ist. Ausbeute 65 g (d. i. ca. 90% d. Th., ber. auf Eisensalz, 68% d. Th., ber. auf Farbstoff). Durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Aceton + Äther erhält man das Salz rein vom Schmp. 105°. Überchlorsäure fällt aus der wäßrigen Lösung das Perchlorat, farblose flache Nadeln, in heißem Wasser leicht löslich; nach Umkrystallisieren Schmp. 221°. Das Jodid ist weiter unten beschrieben.

Reduktion des

N-Phenyl-pyridiniumchlorids mit Na-Amalgam.

Die 2—5-proz. Lösung des Chlorids wird in einer verschlossenen und mit Bunsen-Ventil versehenen Flasche mit ca. 2½-proz. Na-Amalgam versetzt. Die Reduktion verläuft anfangs, solange die Flüssigkeit neutral ist, schnell, bei zunehmender Alkalität immer langsamer, und erst nach Tagen ist die Lösung erschöpft. Das zuerst in Flocken abgeschiedene, später

⁵⁸⁾ A. 330, 368, 333, 329 [1904]. ⁵⁹⁾ J. pr. [2] 69, 114 [1904].

⁶⁰⁾ von Hrn. Dr. R. Ludwig ausgearbeitet.

^{60a)} Wenn man nur neutral macht, so wird die Lösung beim Eindampfen sauer und meist dunkelbraun, indem offenbar durch Hydrolyse des Chlorids freie Salzsäure und Phenyl-pyridiniumhydroxyd entsteht, welches letzteres sich zur Pseudobase umlagert und dann weiter zersetzt, — auch ein Unterschied zwischen *N*-Phenyl- und *N*-Benzyl-pyridiniumsalz.

körnig werdende Reduktionsprodukt wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Es ist, auch wenn die Reduktion nach kurzer Dauer ($\frac{1}{2}$ Stde.) unterbrochen wird, nicht einheitlich. Zur Trennung in seine beiden Komponenten löst man es unter gelindem Erwärmen in wenig Aceton, filtriert und spritzt zu der 25° warmen Lösung vorsichtig solange Wasser, bis die Flüssigkeit nach jeweils kurzem Umschwenken trübe bleibt. Die dabei ausgeschiedenen Krystalle von Bis-phenyl-pyridinium werden sofort durch ein Faltenfilter abgetrennt, zur Reinigung wieder in warmem Aceton gelöst und durch mäßigen Wasser-Zusatz erneut ausgefällt: Silberglänzende, blättrige Krystalle, die, mit wenig Aceton und Äther gewaschen, bei schnellem Erhitzen sich oberhalb 100° dunkel färben und bei 136° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 5—10% d. Th.

Die trübe acetonisch-wäßrige Mutterlauge des Bis-phenyl-pyridiniums wird durch Zugabe von etwas Aceton geklärt, dann unter Kühlung durch Eiswasser mit dem doppelten Volum Wasser portionsweise versetzt: im Laufe von 1—2 Stdn. fällt das *N*-Phenyl-dihydropyridin in großen, glasglänzenden, zackigen Schuppen aus, die mit wenig Methylalkohol gewaschen werden; Schmp. $49\text{--}50^\circ$, Ausbeute 20—30% d. Th.

Wird die Reduktion des Phenyl-pyridiniumchlorids nach einiger Zeit unterbrochen, das ausgeschiedene Produkt abgetrennt, und die — alkalische — Lösung dann weiter mit Amalgam behandelt, so enthält das nunmehr allmählich abgeschiedene Produkt fast nur noch Dihydroverbindung; derselbe Effekt wird erzielt, wenn die Lösung von Anfang an kräftig alkalisch gemacht wird.

Versetzt man hingegen die Lösung des Phenyl-pyridiniumchlorids von vornherein mit einem Überschuß von Aluminiumsulfat, so verläuft die Einwirkung von Na-Amalgam äußerst stürmisch, und das — allerdings in schlechter Ausbeute (0.1 g aus 2 g Chlorid) entstehende — Reduktionsprodukt enthält nur Leukoverbindung, kein Dihydroprodukt.

Reduktion des *N*-Phenyl-pyridiniumchlorids mit aktiviertem Aluminium oder mit Zinkstaub.

In einer mit Bunsen-Ventil versehenen Flasche wird die 5—8-proz. wäßrige Lösung des Phenyl-pyridiniumchlorids mit aktiviertem⁶¹⁾ Aluminium-Spänen versetzt in solcher Menge, daß das Metall einen möglichst großen Teil der Flüssigkeit erfüllt. Die lebhaft einsetzende Reaktion wird durch Einstellen in Wasser bei Zimmertemperatur gemäßigt. Nach 12—24-stdg. Einwirkung werden die Al-Späne zusammen mit dem fest darauf haftenden Reduktionsprodukt abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und dann mit Aceton (100 ccm auf 5 g Chlorid), vorteilhaft unter Zusatz von (5 ccm) Pyridin, durch kurzes Aufkochen ausgezogen. (Die Lösung wird beim Anwärmen tief grün, in der Siedehitze braun und beim Erkalten wieder grün.) Durch vorsichtigen Zusatz des gleichen Volumens Wasser fällt das Reduk-

⁶¹⁾ Mit HgCl_2 nach H. Wislicenus (J. pr. [2] 54, 56 [1896]). Je nach der Beschaffenheit des Aluminiums wählt man eine ganz- oder nur halb- bis drittel-gesättigte ätherische HgCl_2 -Lösung; diese darf mit dem Aluminium nur kurz (einige Sekunden) aufsweden und muß sich dann wieder beruhigen. Nachdem die Lösung etwa $\frac{1}{2}$ Min. eingewirkt hat, wird sie abgossen und 2-mal mit Äther nachgewaschen. Das Aluminium muß mit einer gleichmäßigen grauen Schicht überzogen sein und darf nicht zu Staub zerfallen.

tionsprodukt, Bis-*N*-phenyl-pyridinium, in fein krystallinischem Zustand aus; mit Aceton und Äther gewaschen: 2,3 g aus 5 g Chlorid, d. i. 60% d. Th. Man reinigt das noch etwas gelbliche Reaktionsprodukt durch Ausfällen der verd. Aceton-Lösung mit Wasser (wie oben) oder Fällen der ätherischen Lösung mit stark wäßrigem Alkohol.

Die Reduktion durch Zinkstaub verläuft ähnlich wie die mit aktiviertem Aluminium, die Ausbeute an Bis-phenyl-pyridinium schwankt jedoch sehr je nach der Qualität des Zinkstaubs und beträgt bis 0,3 g aus 1 g Chlorid.

N-Phenyl-(1,2- oder 1,4-)dihydropyridin (III oder IV).

Das, wie angegeben, dargestellte Phenyl-dihydropyridin bräunt sich an der Luft nach mehrstündigem Verweilen und wird im Laufe von 2—3 Tagen schmierig. Es ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sehr leicht in Aceton, Äther, Chloroform und Benzol. Konz. Salpetersäure löst es unter Aufzischen mit intensiv purpur(kirsch)roter Farbe. Es wirkt auf *N,N'*-Diphenyl-dipyridiniumdijodid in siedender alkohol. Lösung kräftig reduzierend ein (Grünfärbung), auf das *N*-benzyl-haltige Dijodid hingegen nicht.

0,2774, 0,2731 g Sbst.: 0,8511, 0,8411 g CO₂, 0,1714, 0,1729 g H₂O.

C₁₁H₁₁N. Ber. C 84,0, H 7,1. Gef. C 83,7, 84,0, H 6,9, 7,1.

Mol.-Gew.-Bestimmungen. 1. In siedendem Benzol, CO₂-Atmosphäre: 0,1809 g Sbst. in 14,18 g Lösungsmittel: $\Delta = 0,210^\circ$. — 2. In gefrierendem Benzol, an der Luft: 0,3980 g Sbst. in 16,22 g Lösungsmittel: $\Delta = 0,897^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 157. Gef. Mol.-Gew. 156, 140.

Das Phenyl-dihydropyridin ist ein sehr reaktionsfähiger Körper, es setzt sich mit *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin in alkohol. Lösung schnell unter Braunfärbung um, ebenso mit Amylnitrit und mit Oxalester; die Isolierung eines krystallisierten Reaktionsproduktes, das zum Nachweis der beweglichen CH₂-Gruppe sehr erwünscht gewesen wäre, ist uns aber bis jetzt noch nicht gelungen.

»Basische«, Amin-Eigenschaften hat es kaum, es wird vielmehr durch Säuren zerstört⁶²⁾, selbst wenn man seine ätherische Lösung mit verd. Salzsäure durchschüttelt. Durch Methyljodid wird es bei Zimmertemperatur nicht verändert, bei 100° in eine lackartige braune Masse verwandelt.

Einwirkung von Jod: Versetzt man das in Chloroform gelöste *N*-Phenyl-dihydropyridin tropfenweise mit einer Jod-(Chloroform-)Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit braun und wird schließlich, nach Zusatz von 0,8—1 At. Jod auf 1 Mol. Substanz, durch Perjodid bleibend getrübt. Durch Ausschüteln der Chloroform-Lösung mit Wasser und Eindampfen des wäßrigen Auszugs erhält man schwach bräunlich gefärbte Krystalle des weiter unten beschriebenen *N*-Phenyl-pyridiniumjodids; Ausbeute 15—30% d. Th., ber. auf Dihydroverbindung; *N,N'*-Diphenyl-dipyridiniumdijodid entsteht nicht.

Bis-*N*-phenyl-pyridinium (I bzw. II).

Das nach den obigen Angaben dargestellte Leukoprodukt ist, im Vakuum über H₂SO₄ getrocknet, wochenlang haltbar, im Gegensatz zur analogen Benzyl-Verbindung, und färbt sich an der Luft nur oberflächlich etwas dunkel. Es löst sich schwer in Methyl- und Äthylalkohol sowie in Petroläther, mäßig in Aceton (1 : 100 bei 15°) und Äther, leicht in Benzol, Chloro-

⁶²⁾ Diese Eigenschaft hat es also mit den Leukoverbindungen gemein.

form und Pyridin. Durch Eisessig und anorganische Säuren wird es, wie seine Analoga⁶³⁾, zerstört; in konz. Salpetersäure löst es sich (unter Aufzischen) mit bordeaux-roter bis stumpf-violetter Farbe. Es reduziert *N,N'*-Dibenzyl-dipyridiniumdijodid erst beim Erwärmen, während die *N*-Benzyl-Leukoverbindung damit schon in der Kälte die tiefe Blaufärbung (des Subjodids) gibt; die Reduktion des *N,N'*-Diphenyl-dipyridiniumdijodids tritt schon in der Kälte, aber etwas langsamer als mit der Benzyl-Leukoverbindung ein. Dieser Vergleich zeigt sehr schön den edleren Charakter der *N*-phenyl-haltigen (Mono- und Di-) Pyridinium-Radikale.

0.1823, 0.1169 g Sbst.: 0.5638, 0.3633 g CO₂, 0.1038, 0.0711 g H₂O.

C₂₂H₂₀N₂. Ber. C 84.6, H 6.5. Gef. C 84.4, 84.8, H 6.4, 6.8.

Die Mol.-Gew.-Bestimmungen wurden nach der Siedemethode unter luftfreier CO₂ in der früher angegebenen Apparatur⁶⁴⁾ ausgeführt. Die Zersetzung trat viel langsamer ein als bei der Benzyl-Leukoverbindung⁶⁵⁾.

1. In Aceton: 0.1257 g Sbst. in 13.35 g Lösungsmittel: $\lambda = 0.050^\circ$. — 0.1373 g Sbst. in 13.65 g Lösungsmittel: $\lambda = 0.053^\circ$ (Sdp. 18 Min. konstant!).

Ber. Mol.-Gew. 312. Gef. Mol.-Gew. 339, 340.

2. In Benzol: 0.2586 g Sbst. in 14.69 g Lösungsmittel: $\lambda = 0.147^\circ$ (Sdp. 7 Min. konstant). — 0.1166 g Sbst. in 13.67 g Lösungsmittel: $\lambda = 0.068^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 312. Gef. Mol.-Gew. 307, 322.

Bei einem Versuch, die in feuchtem Äther gelöste Leukoverbindung durch metallisches Natrium zum Phenyl-dihydropyridin zu reduzieren, hinterließ die von Natrium-Resten und etwas unlöslichen Schmierer abfiltrierte, dann mit Wasser ausgeschüttelte und mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung nach dem Abdampfen im CO₂-Strom einen krystallinischen Rückstand, der sich beim Umkrystallisieren aus Aceton + Wasser als unveränderte Leukoverbindung erwies und mit HNO₃ eine reine Violettfärbung gab. Auch die leichtest lösliche Fraktion enthielt kein *N*-Phenyl-dihydropyridin.

Die Einwirkung von Jod auf Bis-*N*-phenyl-pyridinium in Chloroform-Lösung bei Zimmertemperatur verläuft, wie übrigens auch die Jodierung der meisten früheren Leukoverbindungen, nicht glatt und ist trotz vieler quantitativer Versuche, auf deren Wiedergabe wir hier verzichten⁶⁶⁾, bis heute noch nicht in allen Teilen aufgeklärt.

Läßt man die Jod-(Chloroform-)Lösung unter kräftigem Schütteln sehr schnell zur möglichst reinen Leukoverbindung fließen, so tritt, genau wie bei der Dihydroverbindung, Braun- (aber keine Grün-)Färbung und schließlich Bildung eines bleibenden Perjodid-Niederschlags ein. Bis zu diesem Punkt werden ca. 1.8 At. Jod auf 1 Mol. der Leukoverbindung verbraucht. Der durch Ausschütteln der Chloroform-Lösung bereitete Wasserzug hinterläßt nach dem Eindampfen fast reines, nur Spuren Diphenyl-dipyridiniumdijodid enthaltendes, *N*-Phenyl-pyridiniumjodid.

Gibt man dagegen das Jod in kleineren Portionen zu, so erscheint, einerlei, ob an der Luft, in H₂- oder CO₂-Atmosphäre gearbeitet wird, bei jedesmaliger Unterbrechung eine anfangs schwache, später undurchsichtig grüne Färbung (nicht Fällung), die bei neuer Jod-Zugabe unter Auftreten eines orangefarbenen krystallinischen Niederschlages

⁶³⁾ vergl. A. 425, 203 [1921]; B. 55, 2874, 2884 [1922].

⁶⁴⁾ A. 425, 176 [1921]; B. 55, 406, Fußnote [1922]. ⁶⁵⁾ B. 55, 2884 [1922].

⁶⁶⁾ vergl. Lothar v. Wistinghausen, Dissertat. Halle (eingereicht Winter-Semester 1923/24).

(von Diphenyl-dipyridiniumdijodid) immer wieder verschwindet. Gegen Ende der Reaktion sind bis zur Rückkehr der Grünfärbung und besonders zum Verschwinden des Niederschlages immer längere Unterbrechungen nötig, bis schließlich nach Zugabe von etwa 1.2 At. Jod die beiden Vorgänge ganz erlahmen: »I. Endpunkt«.

Das Wechselspiel zwischen grüner Lösung und gelbrotem Niederschlag beruht darauf, daß das in Chloroform schwer lösliche (in einer Nebenreaktion aus der Leukoverbindung + Jod entstehende), gelbrote Dijodid durch die in der Lösung noch vorhandene Leukoverbindung zu dem leichter löslichen tiefenfarbigen (weiter unten beschriebenen) Diphenyl-dipyridiniumjodür⁶⁷⁾ reduziert wird, das dann bei neuem Jod-Zusatz wieder Dijodid gibt. Das Jodür reagiert also mit dem Jod schneller als die Leukoverbindung.

Als Reaktionsprodukte lassen sich auf 1 g angewandter Leukoverbindung fassen: Durch Absaugen (und Waschen mit Äthylalkohol, wobei es sich rot färbt) 0.1—0.2 g γ, γ' -Diphenyl-dipyridiniumdijodid und hernach aus dem Wasser-Auszug der Chloroform-Mutterlauge 0.6—0.7 g *N*-Phenylpyridiniumjodid.

Setzt man nach dem Abfiltrieren des Dijodids und evtl. Ausschütteln mit Wasser den Jod-Zusatz fort, so tritt nach weiterer Zugabe von etwa 0.5 At. (auf 1 Mol. Leukoverbindung) in der Chloroform-Lösung ein bleibender flockiger, brauner Niederschlag von Perjodid auf: »II. Endpunkt«. Dabei entsteht von neuem etwas Phenylpyridiniumjodid⁶⁸⁾ (ca. 10% der zuerst ausgeschüttelten Menge); seine Herkunft ist noch ungeklärt, da alle Leukoverbindung schon beim I. Endpunkt verbraucht sein mußte.

Im ganzen werden in Gestalt von Mono- oder Dijodid gefaßt 48—56% der Leukoverbindung (etwa die Hälfte bleibt also im Chloroform — als nicht salzartig — gelöst) und 42—72% des angewandten Jods.

In Aceton und Pyridin sind die Erscheinungen bei der Jodierung die gleichen wie in Chloroform, nur tritt, besonders in Aceton, die jedesmalige Grünfärbung langsamer ein; alkohol. Lösungen färben sich nur bei Titration in der Hitze (CO₂-Atmosphäre) grün; in der Benzol-Lösung entsteht sofort ein Niederschlag der Jodide, die Grünfärbung bleibt aus.

N-Phenylpyridiniumjodid.

Das aus der Leuko- oder aus der Dihydroverbindung (s. o.) entstehende Monojodid ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Pyridin, schwerer (mit brauner Farbe) in Chloroform; es krystallisiert aus Wasser in flachen, farblosen Prismen, aus Alkohol + Äther in wasser-freien Blättchen, ist nicht hygroskopisch und schmilzt bei 210° (oberhalb 100° Braunfärbung).

0.2044 g Sbst.: 0.1686 g AgJ (nach Baubigny-Chavanne).

C₁₁H₁₀NJ. Ber. J 44.9. Gef. J 44.6.

Das zugehörige Perchlorat schmilzt, auch in der Mischprobe mit dem aus *N*-Phenylpyridiniumchlorid gefällten Perchlorat, bei 221°.

Die Lösung des Jodids in Alkohol bleibt auf Zusatz von alkohol. Jodlösung zunächst klar, braungelb, erst ein großer Überschuß erzeugt die

⁶⁷⁾ Diese chloroformischen Lösungen des Jodürs sind so wenig oxydabel, daß man sie ohne Entfärbung an der Luft auf Uhrgläsern eindunsten kann; vergl. damit die fast momentane Oxydation der Eisessig-Lösungen.

⁶⁸⁾ frei von Diphenyl-dipyridiniumdijodid.

Fällung von amorphem, unlöslichem Perjodid. Es existieren also mehrere Perjodide. In Chloroform ist die Erscheinung die gleiche, die perjodidhaltige Lösung ist nicht violett, sondern braun⁶⁹); der Verteilungskoeffizient des Jodids zwischen Chloroform und Wasser zeigt sich dann zugunsten des Chloroforms verschoben.

III. *N, N'*-Diphenyl- γ, γ' -dipyridinium und seine Abkömmlinge. (Bearbeitet von L. v. Wistinghausen.)

N, N'-Diphenyl- γ, γ' -dipyridiniumdijodid.

Die Verbindung fällt bei der Behandlung der Leukoverbindung mit Jod in Chloroform-Lösung (s. o.) als gelbrotes, fast unlösliches grobkristallines Pulver aus. Sie entsteht auch bei der Einwirkung von Jod auf das weiter unten beschriebene Diphenyl-dipyridinium. W. König⁷⁰) hat kürzlich eine Darstellung aus γ, γ' -Dipyridyl + Bromcyan usw. — analog der des monomol. Phenyl-pyridiniumchlorids — veröffentlicht⁷¹). Das Dijodid ist in der Kälte mäßig, in der Hitze leichter löslich in Wasser und Methylalkohol, wenig löslich in Äthylalkohol, ebenso in Aceton und Chloroform bei Gegenwart von etwas Methylalkohol.

Die Lösungen sind erheblich stärker gelb bis braun-rot gefärbt als gleich konz. Lösungen des Dibenzyl-dipyridiniumdijodids; sie enthalten also mehr »Pseudosalz«. Zum Umkrystallisieren eignet sich Wasser oder Methylalkohol. Aus der wäßrigen Lösung fallen beim langsamen Erkalten kräftig rote Prismen, bei schneller Abkühlung die schon von W. König (a. a. O.) beobachteten orangefarbenen Nadeln, die unter der Flüssigkeit bald wieder in die rote Form übergehen. Beim Erhitzen färbt sich das rote Salz dunkelrot, schließlich fast schwarz und schmilzt bei etwa 360°. Im Exsiccator über H_2SO_4 wird es dunkelrot, an der Luft dann wieder zinnoberrot; es enthält 1 Mol. H_2O .

0.2487 g lufttrockne Sbst. verloren im Vakuum, zuletzt bei 105°, 0.0074 g.

$C_{22}H_{18}N_2J_2 + H_2O$. Ber. $1H_2O$ 3.1. Gef. $1H_2O$ 3.0.

0.1714 g getrockneter Sbst.: 0.1424 g AgJ.

$C_{22}H_{18}N_2J_2$. Ber. J 45.0. Gef. J 44.9.

Überchlorsäure fällt aus der Lösung des Dijodids das bei 311° schmelzende Perchlorat, wäßrige Pikrinsäure ein Pikrat, das nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 244° schmilzt. W. König gibt die Schmelzpunkte 299° und 170° an. Beim Versetzen der alkohol. Lösung des Dijodids mit alkohol. Jodlösung fällt sofort ein unlösliches Perjodid in bronzeglänzenden Blättchen aus.

N, N'-Diphenyl- γ, γ' -dipyridinium (VIII).

Erhitzt man die methylalkoholische Lösung des Bis-phenyl-pyridiniums im offenen Reagensglas zum Sieden, so färbt sich die erkaltende Lösung bei Luft-Zutritt nur ganz schwach grün, während die anderen Leukoverbindungen dabei tief blaue Lösungen gegeben hatten. An dem abweichenden Verhalten ist einmal die größere Beständigkeit der Phenyl-Leukoverbindung selbst schuld, außerdem der Umstand, daß evtl. in zweiter Phase gebildetes grünes Hydroxydul in der warmen Lösung sich sehr schnell, unter Umlagerung der Hydroxyd-Hälfte, zersetzt.

⁶⁹) vergl. unsere früheren Beobachtungen über die Beständigkeit von Pyridinium-perjodiden, B. 55, 2887 [1922]; wir werden diese interessanten Untersuchungen systematisch weiter untersuchen.

⁷⁰) B. 55, 757 [1923].

⁷¹) Über eine andere Darstellungsmethode werden wir später berichten.

Kalte methylalkoholische Lösungen bzw solche in Methylalkohol + Äther, Aceton, Pyridin oder Benzol nehmen, zusammen mit etwas Luft eingeschmolzen, im Laufe von 24 Stdn. eine intensiv smaragdgrüne Färbung an.

Zur Darstellung des kristallisierten Radikals löst man 2 g der Leukoverbindung in ca. 50 ccm Pyridin + ca. 25 ccm Methylalkohol, erwärmt die Lösung kurz im Wasserbad und läßt sie dann in nur etwa halbgefüllter Flasche wohl verkorkt stehen.

Die Lösung färbt sich bald tief grün und nach einigen Tagen olivbraun⁷²⁾. Nach einer Woche wird das ausgeschiedene Diphenyl-dipyridinium auf der offenen Nutsche abgesaugt, schnell mit Aceton und Äther gewaschen und am besten im CO₂-Strom getrocknet. Ausbeute 0.4 g.

Es bildet schön ausgebildete, meist rhomben-, mitunter auch wetzsteinförmige und zackig verwachsene, rote Krystalle, von lebhaft blauem Glanz. Unter dem Mikroskop erscheinen dünne Blättchen blaß braungelb.

An der Luft färbt es sich innerhalb einiger Stunden dunkel und ist meist nach 1 Tag unter Schwarzfärbung zersetzt. Es zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich unter Schwarzfärbung oberhalb 180°.

0.0992, 0.2198, 0.2195 g Sbst.: 0.3060, 0.6766, 0.6883 g CO₂, 0.0:03, 0.1094, 0.1178 g H₂O.

C₂₂H₁₈N₂. Ber. C 85.2, H 5.9. Gef. C 84.1, 84.0, 85.5, H 5.7, 5.6, 6.0.

Die beiden ersten Substanzen waren im Vakuum-Exsiccator, die letzte im CO₂-Strom getrocknet.

Das Diphenyl-dipyridinium ist in allen Lösungsmitteln auch in der Wärme schwer löslich, so gut wie unlöslich in Äther, sehr schwer in Alkoholen, am leichtesten in Pyridin. Die Verschiedenheit in Farbe und Verhalten der einzelnen Lösungen ist schon im allgemeinen Teil angeführt.

Bei der Einwirkung von Jod entstehen in allen Medien — außer Benzol — zunächst die grünen Lösungen des weiter unten beschriebenen Subjodids und schließlich das rote Dijodid.

Die quantitative Bestimmung wurde in CO₂-Atmosphäre ausgeführt.

1. In Chloroform: Die Substanz löste sich selbst bei ständigem Sieden nur äußerst langsam mit dem Fortschreiten der Titration auf (Dauer ca. 8 Stdn.). Das ausgefallene Dijodid war zuerst flockig, orangegelb und wurde gegen Ende kompakt und dunkelrot.

0.0475 g (in 50 ccm CHCl₃) verbr. 5.8 ccm 0.0515-n. Jodlösung; d. i. 1.95 At. Jod auf 1 Mol. Radikal. — Direkt ausgefallenes Dijodid 0.06 g.

2. In Eisessig: Die Substanz löste sich beim Sieden (dunkelgrün) relativ schnell (Dauer 1 Stde.).

0.1245 g verbr. 7.6 ccm 0.0495-n. Jod-(Eisessig)-Lösung; d. i. nur 0.94 At. Jod auf 1 Mol. Radikal.

Reduktion des
N,N'-Diphenyl-dipyridinium-dijodids zum freien Radikal.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Dijodids mit Zinkstaub, so entsteht eine schwache, schnell vorübergehende Grünfärbung, dann wird die Lösung wieder farblos, und der Zinkstaub erscheint voluminös, mit einer braungelben Substanz behaftet. Bei Anwesenheit von etwas Essigsäure trennt sich diese Substanz vom Zink ab, steigt an die Oberfläche und kann durch Waschen mit Wasser einigermaßen rein erhalten werden. Nach dem Verhalten gegen Lösungsmittel (Methylalkohol gelbgrün → grün, Pyridin braun usw.) liegt das freie Diphenyl-dipyridinium vor.

⁷²⁾ Durch kurzes Öffnen des Gefäßes wird die Lösung sofort wieder dunkelgrün.

Einwirkung von Alkali auf γ,γ' -Diphenyl-dipyridinium-dijodid:

Zersetzung des γ,γ' -Diphenyl-dipyridiniumdihydroxyds.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Dijodids mit Alkali, so entsteht ein voluminöser Niederschlag von häßlich dunkelgrüner, später braunschwarzer Farbe. Wäßrig-alkoholische Lösungen hingegen bleiben mit Alkali klar und färben sich intensiv grün; an der Luft erfolgt schnell Entfärbung. Alkoholische Lösungen werden mit alkoholischem Kali einen Augenblick grünlich, hernach gelb und verändern sich dann an der Luft nicht sichtbar. Die Versuche zeigen, daß die Basen-Hälfte des Hydroxyduls bei Gegenwart von Wasser noch etwas beständig ist, aber bereits in Alkohol sich sehr schnell (zur Pseudobase usw.) umlagert.

N,N'-Diphenyl- γ,γ' -dipyridinium-subjodid (IX).

Die intensiv grünen, in großer Verdünnung smaragdgrünen Lösungen des Subjodids in organischen Medien entstehen nach verschiedenen Methoden: Bei der Einwirkung von Jod auf die Leukoverbindung (s. o.) und auf das Radikal, bei der Wechselwirkung von Dijodid und Radikal sowie bei der Reduktion des Dijodids durch Metalle oder Leukoverbindungen. Bemerkenswert ist die je nach dem Lösungsmittel so sehr verschiedene Oxydierbarkeit der grünen Lösungen: Die Geschwindigkeit der Oxydation nimmt zu in der Reihenfolge Chloroform und Pyridin, Aceton, Äthylalkohol, Methylalkohol; Zusatz von Wasser und besonders von Säure (Eisessig) steigert sie sehr: so werden z. B. essigsäure oder stark wasserhaltige alkoholische Lösungen beim Umgießen von einem Reagensglas ins andere augenblicklich entfärbt, während eine Lösung in Chloroform stundenlang an der Luft haltbar ist⁷³⁾. In allen Lösungsmitteln ist aber das Diphenyl-dipyridiniumjodür schwerer oxydierbar, »edler« als die Benzyl-Verbindung (wie auch das betr. freie Radikal); das zeigt sich besonders bei den Aceton- oder Chloroform-Lösungen (die bei der Benzyl-Verbindung doch innerhalb weniger Minuten entfärbt wurden), ist aber auch sonst überall deutlich zu erkennen: Reduziert man z. B. die beiden Dijodide in Methylalkohol unter gelindem Erwärmen im Reagensglas mit Zinkspänen und gießt die noch warmen Lösungen ab, so kommt die Benzyl-Verbindung im andern Reagensglas farblos an, während der Phenylkörper noch einige Augenblicke grün bleibt. Im Einklang damit steht, daß das phenyl-substituierte Dijodid sich noch in Methylalkohol — nicht mehr in Wasser — leicht durch Kupfer reduzieren läßt, während die Reduktion des benzylhaltigen Dijodids durch Kupfer nur in Aceton-Lösung gelang.

Das kristallisierte Jodür⁷⁴⁾ erhält man bequem durch Vermischen einer alkohol. Lösung des Diphenyl-dipyridiniumdijodids mit einer Aceton- oder Chloroform-Lösung der zugehörigen Leukoverbindung, genau wie beim Jodür der Benzyl-Reihe (s. o.) angegeben.

Ein reines Produkt entsteht, analog der dort ebenfalls angegebenen Vorschrift, aus Diphenyl-dipyridinium-Radikal + -Dijodid. (1.0 + 1.83 g in 160 ccm Alkohol). Die Kristalle werden unter CO_2 abfiltriert, mit Alkohol

⁷³⁾ s. w. o. bei »Einwirkung von Jod auf Bis-*N*-phenyl-pyridinium« S. 170 Note 67.

⁷⁴⁾ Man kann es auch durch Einwirkung von Dibenzyl-dipyridinium-Radikal auf Diphenyl-dipyridiniumdijodid erhalten (vergl. v. Wistinghausen, Dissertat.); dies beleuchtet schön den edleren Charakter des phenylhaltigen Radikals.

und Äther gewaschen und im CO_2 -Strom getrocknet: undurchsichtige, stahlblau glänzende Prismen mit schiefer Endfläche, an der Luft einige Zeit haltbar, bei $318\text{--}319^\circ$ ziemlich scharf (unter Zersetzung) schmelzend. Das Produkt ist unlöslich in Äther, Benzol und kaltem, etwas löslich in heißem Wasser, leichter, mit tiefgrüner Farbe, in Alkoholen, Aceton und Chloroform, Pyridin und Eisessig.

0.1758 g Sbst.: 0.0947 g AgJ (nach Baubigny-Chavanne).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{J}$. Ber. J 29.0. Gef. C 29.1.

Die Bestimmungen des Jod-Verbrauchs, im üblichen Apparat (CO_2 -Atmosphäre) ausgeführt, verliefen bei gelindem Sieden glatt innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde.

0.2192 g, in Chloroform-Lösung, verbr. 5.05 ccm 0.1026-n. Jod-Lösung; d. i. 1.03 At. Jod auf 1 Mol. Jodür. Ausgefallenes Dijodid 0.2535 g = 90% d. Th.

0.1206 g, in Eisessig-Lösung, verbr. 5.35 ccm 0.0495-n. Jod-(Eisessig)-Lösung; d. i. 0.96 At. Jod auf 1 Mol. Jodür. Ausgefallenes Dijodid 0.1365 g = 88% d. Th.

Einwirkung von Sauerstoff + Kohlendioxyd auf das Bis-N-phenyl-pyridinium: *N,N'*-Diphenyl-dipyridinium-sub-bicarbonat (IX, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{CO}_3\text{H}$).

Läßt man auf die in Chloroform gelöste Leukoverbindung (2 g in 100 ccm) ein Gemisch von $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ in langsamem Strom einwirken, so tritt allmählich Grünfärbung und danach Abscheidung von dunklen Krystallen ein. Nach etwa 5 Stdn. saugt man von der noch grünen Lösung⁷⁵⁾ ab, wäscht die blau- bis schwarzvioletten, asbestglänzenden Krystalle mit Chloroform, Aceton und Äther und trocknet sie im CO_2 -Strom; Ausbeute 0.3—0.45 g. Das Produkt löst sich schwer in heißem (überhaupt nicht merklich in kaltem) Wasser, in Chloroform und in Aceton, leichter in Alkoholen, besonders in Methylalkohol. Die grünen Lösungen zeigen dieselbe Luftempfindlichkeit wie die des Subjodids. Jod »entfärbt« sofort unter Abscheidung des roten Diphenyl-dipyridiniumdijodids. Die Substanz reagiert deutlich alkalisch und braust mit verd. Säuren unter CO_2 -Entwicklung auf, löst sich aber darin erst beim Erwärmen, mit grüner Farbe. Konz. Salpetersäure gibt schon in der Kälte eine farblose Lösung, aus der sich *N,N'*-Diphenyl-dipyridiniumperchlorat vom Schmp. 310° fällen läßt. Nach den Reaktionen liegt also ein carbonat-haltiges Halbradikal vor.

Zur Erzielung eines analysenreinen Produktes⁷⁶⁾ scheint es vorteilhaft, vor dem Abfiltrieren der Krystalle zum Reaktionsgemisch eine neue Portion Leukoverbindung (0.5 g, gelöst in wenig Chloroform und 5 ccm Alkohol) zuzugeben, alle Luft durch CO_2 zu verdrängen und nun 12 Stdn. unter CO_2 -Druck stehen zu lassen. Die dann, wie oben, isolierten Krystalle (Ausbeute nur 0.2—0.4 g) waren unter dem Mikroskop ganz einheitlich: kurze Prismen, im auffallenden Licht violett, im durchgehenden fast schwarz. Sie werden an der Luft nach einigen Stunden schmierig, beim Erhitzen zersetzen sie sich ohne zu schmelzen.

0.1870, 0.0666, 0.1286 g Sbst.: 0.4562, 0.1162, 0.3167 g CO_2 , 0.0879, 0.0310, 0.0611 g H_2O . 0.2050 g Sbst., mit verd. H_2SO_4 erhitzt, gaben 0.0245 g CO_2 (im Kali-Apparat).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{CO}_3\text{H}$. Ber. C 74.7, H 5.2, CO_2 11.9.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{CO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$. » » 67.8, » 5.7, » 10.8.

Gef. » 66.5, 68.1, 67.2, » 5.3, 5.2, 5.3, » 12.0.

⁷⁵⁾ sie wird erst nach etwa 10 Stdn. entfärbt!

⁷⁶⁾ Die erste Krystallisation scheint noch etwas Di-bicarbonat (VII, worin CO_3H statt J) zu enthalten.

0.1529 g in Eisessig gelöst (CO_2 -Atmosphäre) verbr. 7.7 ccm 0.0495-n. Jod-Lösung; d. i. auf 371 g (1 Mol. wasser-freie Sbst.) 0.92 At., auf 407 g (1 Mol. Dihydrat) 1.0 At. Jod. Während also die C- und die J-Bestimmungen besser auf ein Dihydrat stimmen, stehen die H- und die CO_2 -Bestimmungen besser mit der Formel der wasser-freien Verbindung im Einklang. Die Dihydrat-Formel verdient aber wohl den Vorzug.

Aus der von den Krystallen des Halbradikals abfiltrierten Chloroform-Mutterlauge lassen sich durch Ausschütteln mit Wasser, Neutralisieren mit Salzsäure und Eindampfen etwa 0.4 g verunreinigtes (dunkelbraunes) *N*-Phenyl-pyridiniumchlorid isolieren, das so gut wie frei von Dipyridiniumsalz ist (Probe mit Jodkalium).

Die Einwirkung von $\text{NO} + \text{CO}_2$ auf das Bis-phenyl-pyridinium in Chloroform-Lösung verläuft ganz ähnlich wie die von $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ (die Grünfärbung der Lösung tritt aber sofort ein) und führt ebenfalls zu den Krystallen des Sub-bicarbonats.

26. Heinrich Biltz und Kurt Sedlatschek: Äthylierte Harnsäuren.

(Eingegangen am 13. November 1923.)

Äthylierte Harnsäuren sind nur in beschränkter Zahl bekannt. Zu nennen sind die vier Monoäthyl-harnsäuren¹⁾, die vier Monoäthyl-trimethyl-harnsäuren²⁾ und die 1.3-Diäthyl-harnsäure³⁾. Weiterhin hat Drygin in einer nicht erreichbaren Pharmazeutischen Zeitschrift für Rußland eine, wie sich jetzt gezeigt hat, vortreffliche, aber nur in einem kurzen Referate⁴⁾ zugängliche Untersuchung über die Äthylierung der Harnsäure veröffentlicht, in der er eine Triäthyl- und zwei Diäthyl-harnsäuren fand. Da zur Zeit dieser Untersuchung der Aufbau der Harnsäure selbst völlig unbekannt war, war es natürlich nicht möglich, Konstitutionsformeln für sie abzuleiten. Drygin äthylierte harnsaurer Blei $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_4\text{Pb}$ mit Jodäthyl. Da das Blei nach neueren Untersuchungen⁵⁾ zweifellos die in 3 und 9 stehenden Wasserstoffe ersetzt hat, wird die bei der Äthylierung entstandene Diäthyl-harnsäure die Äthyle wohl in 3 und 9 tragen und mit der von Armstrong⁶⁾ durch Äthylieren von 9-Äthyl-harnsäure gewonnenen Diäthyl-harnsäure gleich sein, bei der die Stellung des zweiten Äthyls zwar nicht festgestellt, aber nach unseren neueren Erfahrungen in 3 anzunehmen ist. Ebenso wird Drygins Triäthyl-harnsäure zwei Äthyle in 3 und 9 enthalten. Sehr merkwürdig und einzig dastehend ist die Bildung der zweiten Diäthyl-harnsäure Drygins beim Abrauchen der Triäthyl-harnsäure mit Salzsäure — eine bisher in der Harnsäure-Chemie einzig dastehende Entziehung von Alkyl; die Stellung der verbleibenden zwei Äthyle war völlig unbekannt.

Eine Nachprüfung der Dryginschen Untersuchung, die schon E. Fischer als sehr notwendig bezeichnet hatte, lockte uns. Unter Verwendung der Erfahrungen von Mabery-Hill⁷⁾ und Krzikalla⁸⁾ bei Darstellung

1) vergl. H. Biltz und H. Wittek, B. 54, 1040 [1921].

2) vergl. H. Biltz und F. Max, B. 53, 2337 [1920].

3) K. Sembritzki, B. 30, 1823 [1897]. 4) J. 1864, 629.

5) H. Biltz und L. Herrmann, B. 54, 1676 [1921].

6) C. F. Armstrong, B. 33, 2308 [1900].

7) C. J. Mabery und H. B. Hill, B. 11, 1329 [1878].

8) H. Biltz und H. Krzikalla, A. 423, 255 [1921].